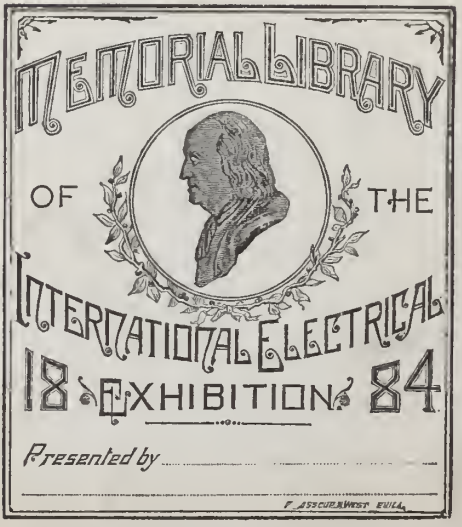
FRANKLIN INSTITUTE LIBRARY
PHILADELPHIA
CLASS 667.2 BOOK G693 ACCESSION 90978
REFERENCE



Der Bibliothek des Franklin Institute in Philadelphia

Ueber die

Darstellung der Farbstoffe

sowie über

deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern

mit Hilfe der Elektrolyse

von

Friedrich Goppelsroeder.

MEMORIAL LIBRARY, 12 INTERNATIONAL ELECTRICAL EXHIBITION

Separatabdruck aus der Zeitschrift „Oesterreich's Wollen- und Leinen-Industrie".

Reichenberg, 1885.

Selbstverlag. — Druck von Gebrüder Stiepel.

2716.

Nachdruck verboten.

Uebersetzungsrecht vorbehalten.

Geehrte Redaction!

Sie hatten mich vor einiger Zeit mit der Anfrage beehrt, ob ich geneigt wäre, in Ihrer Zeitschrift eine populäre Darstellung der in meinen bisherigen elektrochemischen Publicationen niedergelegten Resultate Ihrem verehrten Leserkreise zu gehen. Erst jetzt finde ich Zeit mit einer solchen zu beginnen, jedoch nicht ohne Bangen, da ich wohl weiss, dass meine nun seit eilf Jahren gewonnenen Resultate nur einen bescheidenen Anfang eines für die Wissenschaft und ihre Anwendung in Künsten und Gewerben neu erschlossenen und später hoffentlich erspriesslichen Gebietes bilden. Bis vor Kurzem sind die Versuche nur im wissenschaftlichen Laboratorium angestellt und noch nicht nach dem Massstabe der Fabriken ausgeführt worden. Die Resultate habe ich jeweilen in verschiedenen Zeitschriften und Gesellschaftsberichten niedergelegt und werde ich auf diese Mittheilungen an den betreffenden Stellen verweisen. In den Spalten dieser Zeitschrift wünsche ich in möglichst kurzer gemeinverständlicher Form die dort bereits niedergelegten Resultate auseinanderzusetzen.

Möchten meine Mittheilungen eine wohlwollende Aufnahme finden, bei manchem Leser Interesse für das angeregte Gebiet erwecken und namentlich jüngere Kräfte zur Wiederholung des Gesagten und zur Anstellung neuer Versuche anspornen! Meine Mittheilungen behandeln einen Gegenstand, welcher jenem Theile der Wissenschaft angehört, der mit dem Namen Elektricität bezeichnet worden ist, und zwar speciell jenem besonderen Theile derselben, welchem Faraday, der Begründer der heutigen Elektrochemie, den Namen Elektrolyse gegeben hatte.

Digitized by the Internet Archive
in 2015

https://archive.org/details/ueberdiedarstell00gopp

I.

Einiges aus der Entwicklungsgeschichte der Elektricität und besonders der Elektrochemie.

Unter den wenigen schon den Alten bekannt gewesenen elektrischen Erscheinungen findet sich die vom geriebenen Bernsteine auf leichte Körper ausgeübte und 600 Jahre vor unserer Zeitrechnung von Thales zuerst beobachtete Anziehung. Der griechische Name Elektron für Bernstein führte zum Worte Elektricität oder Bernsteinhaftigkeit. Die Alten kannten ausser dem Gewitter auch jene seltenere schwächere Aeusserung der atmosphärischen Elektricität, welche mit dem Namen Elmsfeuer bezeichnet worden ist. Theophrastus von Eresus (371—286 v. u. Zeitrechnung) beschreibt, jedoch sehr unbestimmt, ein zweites, dem Bernstein analog wirkendes Mineral, den Luchsstein oder Lynkurion. Dann aber über einen Zeitraum von 1900 Jahren liegt keine Ueberlieferung vor, welche bewiese, dass sich irgend Jemand um die Elektricität bekümmert hätte. Erst der, 1603 zu London verstorbene, Entdecker des Erdmagnetismus, William Gilbert, nahm sich ihrer wieder an. Er zeigte, dass eine Reihe von Edelsteinen und sonstige Mineralien, auch Glas, Schwefel, Colophonium u. s. w. durch Reiben elektrisch werden, und dass die Metalle, wenn sie auf einer Spitze ähnlich wie die Compassnadel schweben und einer jener elektrischen oder elektrisirten Körper ihnen genähert wird, von diesem angezogen werden. Gilbert kannte aber die elektrische Abstossung noch nicht und unterschied nicht zwischen positiv elektrischen Körpern, wie Glas, und negativ elektrischen, wie Schwefel. Erst der 1602 zu Magdeburg geborene Otto von Guericke, welcher die erste Elektrisirmaschine construirte, womit er stärkere elektrische Wirkungen zu erhalten vermochte, beobachtete die elektrische Abstossung. Vielleicht sah derselbe auch, als der Erste, elektrische Fünkchen, welche lange nachher, 1708, der Engländer Dr. Wall in vergrösserter Form, in Zolleslänge, aus einem grossen auf Wolle geriebenen Bernsteine zog, ohne jedoch über diese Funkenbildung sich eine klare Vorstellung machen zu können. Stephen Gray's 1729 in London unternommene Versuche führten denselben zur Annahme der leitenden und nicht leitenden Körper, und die vom Pariser Du Fay 1733 begonnenen Untersuchungen zeigten, dass elektrische Körper die nicht elektrischen anziehen und nach Mittheilung der Elektricität dieselben wieder abstossen; dass es zwei entgegengesetzte Elektricitäten gebe: Glaselektricität und Harzelektricität, welche Namen alsdann 1747 Franklin in positive und negative Elektricität umwandelte. War bis zu dem mit Benjamin Franklin beginnenden neuen Zeitabschnitt in der Elektricitätslehre nur das Reiben als eine Quelle der Elektricität bekannt, die sogenannte Reibungs- oder Frictionselektricität, so wendete man von da an hohe Aufmerksamkeit der atmosphärischen und Gewitter-Elektricität zu.

Weiter im Jahre 1756 erkannte Aepinus, dass die durch den erwärmten Turmalin oder, wie ihn Linné schon 1747 genannt hatte, lapis electricus gegen leichte Körper bewirkte Anziehung und nachherige Abstossung auf einer Elektitcitätserregung beruhe und Torbern Bergmann erkannte 1766, als den Erzeuger dieser Elektricität den Wärmegradunterschied, wobei das eine Ende des Krystalls positive, das andere negative Elektricität zeige. Die Elektricität des Turmalins, welche man auch an anderen Krystallen wahrzunehmen lernte, wurde später Pyroelektricität genannt.

Ebenfalls im Laufe des achtzehnten Jahrhunderts lernte man die thierische Elektricität kennen, zuerst am Zitterrochen, welcher dem Berührer einen mehr oder weniger starken Schlag gibt, dann am Zitteraal, am Zitterwels und am elektrischen Stachelbauch.

Gegen Ende desselben Jahrhunderts folgte noch die Entdeckung der fünften Elektricitätsquelle, des Galvanismus, durch Professor Aloisio Galvani in Bologna, welcher 1789 die Beobachtung machte, dass an einem Kupferdraht aufgehängte Froschschenkel in Zuckungen geriethen, wenn sie die eisernen Gitterstäbe, um welche der Kupferdraht geschlungen war, berührten. Freilich erkannte Galvani die Ursache der Erscheinung nicht, sondern schrieb sie zuerst der atmosphärischen und später der thierischen Elektricität zu. Der erste Schritt in das uns besonders interessirende Capitel der Elektricität war nun gethan.

Alexander Volta in Pavia urtheilte richtig, dass die Berührung mit den Metallen die Ursache der Zuckungen der Froschschenkel sei, veröffentlichte am 20. März 1800 seine Entdeckung des Voltaelements, von dem er eine Reihe von Exemplaren zur sogenannten Bechersäule zusammensetzte, und construirte schliesslich die tragbarere Volta'sche Säule. Der neuen Elektricitätsquelle gab er zu Ehren ihres ersten Beobachters den Namen Galvanismus. Welche mannigfaltige lange Reihe verschiedenartiger galvanischer Elemente sich aus dem einfachen Volta'schen Elemente entwickelte, davon zeugen die bis auf die heutige Stunde erschienenen Werke und Zeitschriften.

Verlassen wir für einige Augenblicke den Anfang dieses Jahrhunderts, um die anderen seither aufgefundenen Quellen für Elektricität zu erwähnen. Zuerst reihten sich den Volta'schen Säulen, bei welchen eine chemische Veränderung der angewendeten Stoffe stattfindet, die thermoelektrischen oder Thermo-Säulen an, welche auf der 1821 von Seebeck beobachteten Erscheinung beruhen, dass man durch ungleiche Erwärmung der Löthstellen zweier Metalle einen Strom erhält. Seebeck hatte die Thermoelektricität hiemit entdeckt und die erste thermoelektrische Säule construirt. Schon 1823 benützte Oerstedt eine ähnliche Thermosäule als Stromquelle zur Elektrolyse. Welche grosse Fortschritte seither gemacht wurden, das beweisen verschiedene starke Ströme liefernde Thermosäulen, z. B. diejenige von Muree und Clamond (1869), diejenige von Noë (1871) und die weiteren Verbesserungen von Clamond, über welche du Moncel am 5. Mai 1879 an die Pariser Akademie berichtete.

Für die elektrolytischen Operationen von grösserem Umfange und längerer Dauer, besonders für metallurgische Zwecke, für galvanische Metallüberzüge, sowie für galvanoplastische Arbeiten haben im letzten Jahrzehnt die magnetelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen ausgedehnte Verwendung gefunden.

Doch wir kehren zum Jahre 1800 zurück, wo am 30. April die Engländer Nicholson und Carlisle die chemischen Wirkungen der galvanischen Säule erkannten, indem sie beobachteten, dass sich bei der Entladung der Volta'schen Säule durch Wasser hindurch, wenn deren Enddrähte in das Wasser tauchen, Gasblasen aus dem Wasser entwickeln, dass nämlich dieses durch die galvanische Elektricität in seine beiden Bestandtheile zerlegt wird, welche als Gase entweichen, freilich nur, wenn die in das Wasser tauchenden Drähte der Säule aus Metall bestehen, das sich nicht mit ihnen verbindet und dadurch ihr Entweichen verhindert. Die wichtige Entdeckung der Galvanochemie,

der Anwendung des Galvanismus als chemisches Agens war hiemit gemacht. Früher schon hatte man Elektricitätserscheinungen in Folge chemischer Wirkungen beobachtet. Lavoisier und Laplace erhielten 1781, als sie Eisen oder Kreide in Säuren auflösten, mit Hilfe des von Volta aufgefundenen Apparates zur Ansammlung von Elektricität, des sogenannten Condensators, lebhafte Funken. Auch die Ausübung einer chemischen Wirkung durch die Elektricität hatte man seit ziemlich langer Zeit gekannt. Priestley hatte 1772 beobachtet, dass, wenn durch Ammoniakgas während längerer Zeit elektrische Funken schlagen, der von ihm eingenommen gewesene Raum sich bis zu einer gewissen Grenze vergrössert, welche Thatsache dann Berthollet im Jahre 1785 auf eine Zerlegung des Ammoniakgases in seine beiden, im isolirten Zustande einen doppelt so grossen Raum einnehmenden, Bestandtheile, Stickstoffgas und Wasserstoffgas, zurückführte. 1784 zeigte Cavendish, dass, wenn man durch eine feuchte Mischung von Stickstoff und Sauerstoff fortgesetzte elektrische Funken schlagen lässt, blaue Lakmustinktur hernach durch das Product geröthet wird. Es hatte sich Salpetersäure gebildet. Im Jahre 1789 zerlegten die Holländer Deimann und Paetz van Troostwyck das Wasser mittelst Reibungselektricität, indem sie wiederholt die Entladung jener durch von Kleist entdeckten, so höchst werthvollen Verstärkungs- (Leydener-) Flasche durch destillirtes Wasser gehen liessen. Hernach vereinigten sie das entstandene Gasgemisch wieder durch den elektrischen Funken zu Wasser. Durch den Strom der Reihungselektricität können aber, wie eine Reihe von Forschern gezeigt haben, auch andere Elektrolyten zersetzt werden.

Wie schon gesagt, erfolgte die galvanische Zerlegung des Wassers erst im Jahre 1800, durch Nicholson und Carlisle, und nun wurden die Elektricitätserscheinungen mit den chemischen in Verbindung gebracht und der erste Schritt zur genaueren Einsicht in den Zusammenhang zwischen elektrischer und chemischer Kraft war gethan! Es folgten zuerst seit 1800 die wichtigen Untersuchungen über Elektrochemie des berühmten englischen Chemikers Humphry Davy, welcher sein Augenmerk zuerst auf die bei der durch Carlisle und Nicholson beobachtete Zerlegung des Wassers durch den galvanischen Strom richtete. Alsdann liess er einen mächtigen galvanischen Strom auf andere Körper einwirken und schied 1807 aus den in glühenden Fluss gebrachten oder schwach befeuchteten feuerbeständigen Alkalien die darin enthaltenen Metalle Kalium und Natrium ab, deren von nun an genau gegeprüften Eigenschaften unter Anderem eine höchst wichtige Anwendung zu Zersetzungen und Reductionen fanden. Erst aber nach dieser, auf galvanischem Wege geglückten Bereitung der Alkalimetalle lehrte Gay Lussac und Thénard, sie auch ohne Elektricität durch einen rein chemischen Process aus Potasche und Soda isoliren. Nachdem sich bei Davy die Ansicht festgewurzelt hatte, dass auch die alkalischen Erden Baryt-, Strontian-, Kalk- und Talkerde sauerstoffhaltig seien, stellte er schon ein Jahr später, 1808, auf gleichem Wege die Metalle Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium daraus dar, während vorher er selbst, Berzelius und Pontin nur Legirungen der ersten drei Metalle mit Quecksilher, also deren Amalgame, galvanisch dargestellt hatten.

Auf die Entwicklung der chemischen Wissenschaft und besonders auch der organischen Chemie waren die genannten Experimentalfunde von allerhöchster Wichtigkeit; denn aus Davy's Arbeiten ging die elektrische Theorie der chemischen Verbindungen hervor, welche Berzelius noch weiter entwickelte. Die organische Chemie wurde von nun an mit der unorganischen verglichen, dem Verständnisse näher gelegt. Die aus den elektrochemischen Betrachtungen folgende Radicaltheorie herrschte so lange über die Geister, bis dass ihrem Schicksale durch die Erkenntniss der Substitution des als so sehr elektropositiv angenommenen Wasserstoffs durch elektronegative Elemente, wie Chlor, ein entscheidender Schlag versetzt wurde.

Nach Davy war einer der berühmtesten Experimentatoren auf dem elektrochemischen Gebiete Michael Faraday, welcher denn auch durch seine 1833 und 1834 publicirten elektrochemischen Untersuchungen, durch die Resultate seiner zahlreichen Elektrolysen von Lösungen sowohl wie auch von ge-

schmolzenen Körpern, der wahre Begründer der heutigen Elektrochemie geworden ist. Er erfand eine bestimmte Nomenklatur für den elektrochemischen Vorgang. Dem von ihm aufgestellten elektrolytischen Gesetz schien zwar durch Faraday's eigene genaue quantitative Beobachtungen der bei der Wasserelektrolyse auftretenden Gasmengen widersprochen zu werden, wenn nicht später Schoenbein, wie wir im nächsten Abschnitte sehen werden, den Widerspruch aufgeklärt hätte.

Lange vorher hatten, im Jahre 1808, Thomas Johann Seebeck in Jena, sowie Berzelius und Pontin bei der Einwirkung des galvanischen Stromes auf Ammoniaksalze bei Gegenwart von Quecksilber, das Amalgam jenes Radicals, des Ammoniums, dargestellt, welches den Alkalimetallen so sehr ähnlich ist. Im selben Jahre hatte Seebeck galvanisch die Amalgame der Metalle der Baryt-, Talk- und Thonerde bereitet. 1824 folgte die Elektrolyse der Zirkonerde durch Berzelius, 1827 und 28 diejenige der wasserfreien Chlorverbindungen des Aluminiums, Berylliums und Yttriums durch Woehler. 1854 und 1855 schieden Bunsen und Matthiessen das schon von Davy und später von Brande auf galvanischem Wege aus dem Lithionhydrat abgeschiedene Lithium als silberweisses Metall aus dem Chlorlithium in grösserer Menge ab, ebenso das Barium in silberweissen Metallkügelchen aus dem geschmolzenen Chlorbaryum, dann das Strontium und das Calcium.

Bunsen stellte auch das Chrommetall galvanisch dar, sowie das Mangan, in Platten von mehr als hundert Millimeter im Quadrat. 1852 schon hatte er mit Matthiessen gemeinschaftlich das Magnesium aus Chlormagnesium in grösserer Menge abgeschieden. Ich könnte noch eine Reihe von elektrolytischen Darstellungen aus dem Gebiete der Mineralchemie aufzählen; diejenige des amorphen und des graphitischen Siliciums durch Deville, des Selens und anderer metalloidischer Elemente mögen genügen. Ganz besonders wichtig wurde aber die Elektrolyse für die Galvanoplastik und die Metallurgie. Hinsichtlich der ersteren, bei welcher mit Hilfe des galvanischen Stromes ein metallischer Niederschlag aus Lösungen von Metallverbindungen in der Art gemacht wird, dass er sich exact an die Gegenstände anschliesst, hatten 1830 Wach und 1837 A. de la Rive Versuche angestellt. Erst aber am 5. October 1838 konnte das erste von Jacobi erhaltene, vollkommen gelungene galvanoplastische Product, nämlich eine Kupferplatte, der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften vorgelegt werden, welche im Relief mit aller Schärfe die gravirten Zeichnungen auf der Originalplatte wiedergab. Im gleichen Jahre zeigte Spencer in Liverpool mit Hilfe der Säule hergestellte Medaillen, welche so scharf waren, dass man sie für geschlagen hätte halten können. Was seither auf diesem Gebiete geleistet worden ist, das bezeugen die reiche Literatur und die auf den Ausstellungen vorgelegten kunstreichen Arbeiten.

Die Elektrolyse hat auch festen Fuss auf dem Gebiete der Metallurgie und der Reindarstellung der Metalle gefasst. Seitdem im Jahre 1835 durch Becquerel die erste Anregung zur Gewinnung von Reinmetallen aus Erzen und Lösungen geschehen war, folgte eine Methode auf die andere. Seitdem Gibbs den galvanischen Strom zum Ausfällen des Kupfers aus seinen Lösungen und zur quantitativen Bestimmung desselben verwendet hatte, haben sich besonders Luckow, Riche, M. A. Reiss, Ferdinand Fischer und Alexander Classen um die nun schon ziemlich weit entwickelte elektrolytische Analyse verdient gemacht.

Entfernt nicht in demselben Maasse wie der praktischen Mineralchemie ist die Elektrolyse der organischen Chemie, also der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, zu Gute gekommen. Und doch, wollte ich auch nur annähernd die elektrochemischen Untersuchungen aufzählen, welche mit den wässerigen Lösungen von etwa sechs Dutzend organischen Körpern ausgeführt worden sind, so würde ich dazu viel zu viel Raum in Anspruch nehmen müssen. Auffallend ist es, dass unter allen elektrolytischen Resultaten sich kein einziges findet, welches auf Farbstoffbildung Bezug hat und dass nur in einzelnen Fällen die in Untersuchung gezogenen Stoffe jener Classe von Kohlenstoff-

verbindungen angehörten, aus welchen vorzugsweise Farbstoffe sich ableiten lassen, nämlich der sogenannten aromatischen Chemie oder den Abkömmlingen des Benzols.

Als ich meine Versuche, mit deren Beschreibung ich im II. Abschnitte beginnen werde, unternahm, war mir die einzige in der Literatur verzeichnete Andeutung einer Farbbildung auf elektrolytischem Wege völlig unbekannt. Erst viel später wurde ich zufällig beim Nachsehen im Wurtz'schen Dictionnaire auf zwei Stellen aufmerksam, von welchen die eine (im Capitel Elektrolyse) sagt, dass die Anilinsalze sich am positiven Pole durch den entweichenden Sauerstoff lebhaft färben; die andere (im Capitel Anilin, bei Anlass der Aufzählung der Farbreactionen, welche mit Anilin beobachtet worden waren): „Letheby: Wirkung der Elektricität auf eine saure Lösung von Anilinsulfat." Es hatte nämlich 1862 Dr. Letheby in London in zwei Vergiftungsfällen durch Nitrobenzin die Umwandlung dieses Körpers in Anilin im thierischen Organismus beobachtet und als das beste Mittel, um das Anilin im Destillationsproducte der Eingeweide u. s. w. nachzuweisen, den nascirenden Sauerstoff erkannt, welcher selbst mit Spuren von Anilin eine tiefblaue Färbung gab. Ein einziger Tropfen einer verdünnten Lösung von Anilin in Schwefelsäure, der sich auf einem Platinbleche befand, welches mit der positiven Elektrode einer Bunsen'schen Batterie in Verbindung war, gab, wenn er mit der negativen Elektrode berührt wurde, einen tiefblau gefärbten Absatz auf dem positiven Platinbleche. Ein halbes Milligramm von Anilin konnte auf solche Weise durch Letheby nachgewiesen werden.

Bei diesem Anlasse rede ich nur von der eigentlichen Elektrolyse wo also der Kreis einer galvanischen Leitung durch zusammengesetzte Körper unterbrochen wird. Ich rede nicht von der Anwendung des Stromes der Reibungselektricität, wenn auch diese in ähnlicher Weise zur Verwendung kommen kann. Ich rede nicht von der Anwendung des elektrischen Funkens, welcher zwar eine Reihe von chemischen Processen bewirken kann, die aber in den meisten Fällen seiner hohen Temperatur zu verdanken sind. So wird Glas beim Hinüberfahren des Funkens zersetzt; sein Alkali verflüchtigt sich, während die Kieselerde auf der vom Funken durchwanderten Bahn zurückbleibt.

Eine ganze Reihe mehr oder weniger leicht reducirbarer Metalloxyde werden durch die hohe Temperatur der elektrischen Funken reducirt. Kieselerde und Thonerde lassen sich dadurch schmelzen und durch nachherige Erstarrung in mikroscopischen Krystallen wieder erhalten. Leicht entzündliche Körper werden durch die hohe Temperatur des Funkens entflammt. Beim fortgesetzten Durchschlagen elektrischer Funken durch Gemische von Gasen werden dieselben verbunden; so zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniakgas, Schwefligsäuregas und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid, Stickstoff und Sauerstoff zu Salpetrigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Wasserdampf zu salpetrigsaurem Ammoniak. Der Sauerstoff aber wird in jene so höchst wichtige und energisch wirkende Modification des Ozons umgewandelt, mit welcher sich zuerst Schoenbein seit 1840 bis zu seinem Tode beschäftigt hat. Aber gerade die Ozonbildung beweist, dass die Funken durchaus nicht immer blos durch ihre hohe Temperatur wirken. Zur Ozondarstellung wird namentlich die abwechselnde Ladung und Entladung von Glasflächen verwendet, zwischen welchen Sauerstoffgas oder Luft hindurchgeleitet wird. Ich erwähne die von Werner Siemens construirte Ozonröhre, sowie die Apparate von Jean und Houzeau, Berthelot, Leeds, A. W. Wright und E. Hagen. Endlich wird es wohl gelingen, das Ozon mit Hilfe der Elektricität in reichlicher Menge und billig genug herzustellen, um es im Grossen, so auch zur Herstellung von Farbstoffen und gewissen Chemikalien, in der Bleicherei, zur Entwicklung der Farben auf den Textilfasern, zum Aetzen derselben u. s. w. verwenden zu können. Der Anwendung von Gasen sollte überhaupt eine viel grössere Aufmerksamkeit wie bis jetzt auf dem Gesammtgebiete der Textilindustrie geschenkt werden.

In denselben Apparaten, in welchen das Ozon mit Hilfe der elektrischen Entladungen, des sogenannten Effluviums oder effluve électrique, gebildet wird, kann auch die von Berthelot beobachtete reichliche Absorption des Stickstoffes durch gewisse organische Stoffe, wie Papier und Dextrin, bewirkt werden. Auch hier scheinen wir in ein nicht mehr ferne liegendes höchst wichtiges Gebiet der Zukunft hineinzublicken, in welchem die Elektricität eine Hauptrolle spielt. Möchte nicht wohl einst die Berthelot'sche Entdeckung zum Animalisiren der Pflanzenfasern Verwendung finden können?

Nur langsam hat sich die Kenntniss der Elektricität entwickelt. Wenn auch schon diese Naturkraft vor Jahrtausenden bekannt war, so hat man sich doch erst in neuester Zeit ihrer wunderbaren Eigenschaften zu bedienen begonnen. Eine Anwendung freilich, nämlich in der Heilkunde, soll sie schon in den ältesten Zeiten gefunden haben, indem die Sage erzählt, dass bereits vor Jahrtausenden Negerfrauen ihre kranken Kinder in Wasser badeten, worin sich der Zitterrochen befand. Derselben Heilmethode soll sich der Arzt Scribonius Largus unter Kaiser Tiberius bedient haben. Jedenfalls existiren Berichte über die Heilkraft der Elektricität von Plinius, Hippokrates, Galen, Dioskorides und Anderen. Schon 1729 fanden Stephan Gray und Wheler, dass die Elektricität sich fortleiten lasse. Aber erst 1774 construirte Lesage den ersten Apparat zur elektrischen Uebermittlung von Zeichen in die Ferne. 1860 stellte Philipp Reis den ersten Apparat her, mittelst dessen auf weite Entfernungen hin auch Töne telegraphirt werden können; diese Entdeckung blieb jedoch unbeachtet, bis die Kunde einer neuen ähnlichen Erfindung Alexander Graham Bell's aus Amerika herüberkam, jenes Telephon's, welches nicht blos Töne, sondern die Sprache übermitteln konnte; es ging aus Versuchen hervor, welche Bell seit 1872 unternommen hatte. Schon 1854 hatte Charles Bourseul der französischen Akademie Mittheilungen über Telephon und Telephonie gemacht.

Wenn auch schon Kinnersley 1761 bei Untersuchung der Einwirkung der Funkenentladung auf die Luft an seinem Luftthermometer Glüherscheinungen an einer Drahtspirale, durch welche die Entladung der Batterie geschah, beobachtet hatte und dadurch wissenschaftlich die Grundlage der Glühlampen gelegt war; wenn auch V. Marum 1785 mit seiner grossen Elektrisirmaschine 18 Fuss Eisendraht von mässiger Dicke zum Glühen und sogar zum Schmelzen gebracht hatte, so wurde doch die erste Glühlichtlampe, bestehend aus einem möglichst vakuirten Glasballon mit vertical durchgehender Platinspirale, die beim Durchleiten des Stroms glühend wurde, erst 1841 von Moleyns erfunden; und wenn auch schon 1813 Humphry Davy die Erscheinung eingehender beobachtet hatte, dass, wenn man einen elektrischen Stromkreis an irgend einer Stelle unterbricht und an dieser Stelle die Entfernung der Leiter nicht zu gross werden lässt, daselbst der Licht- oder Flammenbogen entsteht, so sind doch beide Erscheinungen, von welchen die eine darauf beruht, dass ein Leiter der Elektricität nur glühend gemacht wird, während bei der anderen derselbe, zum Beispiel ein aus zwei Kohlenspitzen bestehender, verbrennt, erst in neuester Zeit zu wirklicher praktischer Anwendung gekommen. Zur Beleuchtung im Hause dient das Glühlicht, zur Beleuchtung im intensiveren, grösseren und umfangreicheren Massstabe das elektrische Licht des Flammenbogens. Freilich liessen erst die magnetelektrischen Maschinen hoffen, dass das elektrische Licht unter solchen Bedingungen möchte hergestellt werden, dass es das billige Leuchtgas werde ersetzen können.

Durch Faraday's Forschungen über die Inductionserscheinungen war zwar die theoretische Grundlage für die Construction der elektrischen Maschinen gelegt, für die magnetelektrischen sowohl, wo die Induction durch Magnete, als auch für die dynamoelektrischen, wo die Induction durch elektrische Ströme geschieht. Wir verdanken aber erst Dal Negro und Pixii die ersten Maschinen zur Erzeugung von galvanischen Strömen. Das war im Jahre 1832. Seither haben sich die hervorragendsten Physiker und Mechaniker mit der Construction solcher Maschinen abgegeben und wir sehen bereits die

elektrischen Maschinen angewandt zur Erzeugung des elektrischen Lichts, in der Galvanoplastik, zur Reinmetallgewinnung, zur Darstellung des Ozons, zur Entfuselung des Alkohols auf elektrolytischem Wege, wie denn überhaupt die Umwandlung des elektrischen Stromes in chemische Arbeit durch die Anwendung von elektrischen Maschinen in der Industrie zu immer grösserer Bedeutung gelangen wird. Wir sehen sie ferner angewandt zum Schmelzen von schwer schmelzbaren Metallen mittelst Elektricität, dann zum Telegraphiren. Ganz besonders wichtig ist ihre Anwendung zur Kraftübertragung, welche darauf beruht, dass man durch die Uebertragung der Bewegung einer Dampfmaschine oder eines anderen Motors in einer elektrischen Maschine einen Strom erzeugt und diesen dann durch Leitungsdrähte in eine zweite elektrische Maschine leitet, wo er wieder in eine andere Kraftform verwandelt wird.

Erinnern wir uns noch, dass bereits in den Dreissiger Jahren Davidson eine elektrische Locomotive für den Eisenbahnbetrieb, freilich ohne praktisches Resultat, construirt hatte, und dass die erste elektrische Eisenbahn von der Firma Siemens und Halske in Berlin 1879 bei Anlass der Berliner Gewerbeausstellung ausgeführt wurde. Seither wurden auch auf diesem Gebiete der Anwendung der Elektricität solche Fortschritte gemacht, dass wohl Niemand demselben eine Zukunft absprechen können wird.

Aber nicht nur für die rasche Fortbewegung auf der Erd- und Wasseroberfläche, sondern auch für die Lenkbarkeit der Luftschiffe, der Ballons, sollte die Elektricität durch die Erfindung der Gebrüder Tissandier eine hohe Bedeutung gewinnen. Seit jenem ersten von Gaston Tissandier erfundenen und in der internationalen Ausstellung für Elektricität in Paris 1881 ausgestellten Modelle eines mit Hilfe der Elektricität lenkbaren Luftballons, haben die Gebrüder Tissandier seit 8. October 1883 unermüdlich ihre Luftschiffversuche bei wenig günstigem Wetter Dank ihren Verbesserungen zum Erstaunen der Tausende von Zuschauern mit ziemlicher Sicherheit ausführen können, worauf die Herren Renard und Krebs mit Hilfe ihrer an der Erfindung der Herren Tissandier angebrachten Verbesserungen das Problem zu lösen im Stande waren, ihren Ballon auch wieder sicher an den Ort zurückzuführen, von wo er abgegangen war.

Wie manche Entdeckung wurde längst vorher gemacht, ehe sie verwendet wurde. Wie manche neue Gedanken waren längst schon entstanden und hatten noch Jahre und Jahrhunderte umhergeirrt, bis sich ihrer endlich der richtige Steuermann angenommen hatte, welcher sie in den sicheren Hafen einführte, wo sie praktische Verwendung finden konnten. Langsam geht es mit der Entwickelung unserer Kenntnisse der Geheimnisse der Natur vorwärts und nur Stückwerk ist unser Schaffen. Doch ist die Liebe zur Wissenschaft unsere Aufmunterung und die mächtige Triebfeder bei allen unseren Arbeiten; deren frühere oder spätere Anwendung auch im praktischen Leben, zum Wohle unserer Mitmenschen, soll stets unsere Hoffnung sein. In unserer Zeit, wo die Naturwissenschaft, so auch Physik und Chemie, zu einem allgemeinen Lehrgegenstand geworden sind, wo die neuen Funde der Wissenschaft sofort zur allgemeinen Kenntniss gelangen, bemächtigen sich ihrer auch gleich gar manche praktische Köpfe, und durch das Band, welches Theoretiker und Praktiker verbindet, wird die praktische Verwerthung der Entdeckungen immer mehr befördert. Möge dies auch bei demjenigen Gebiete der Fall sein, von dem ich in der Fortsetzung speciell reden werde.

II.

Vorbereitung zu meinen elektrochemischen Studien.

In diesem zweiten Abschnitte will ich zuerst erzählen, auf welchem Wege ich zu meinen elektrochemischen Untersuchungen geführt worden bin. Da muss ich denn bis zu meinen Studienjahren zurückgreifen, wo ich im Wintersemester 1855/56 und im folgenden Sommersemester das Glück hatte, an der Universität meiner Vaterstadt Basel die Vorlesungen und das physikalische Praktikum des damaligen hochverehrten Professors der Physik, Herrn Gustav Wiedemann, jenes Hauptforschers auf dem Gebiete der Elektrolyse, dem auch ich stets dankbar bleiben werde, zu besuchen. Dort auch war mir vergönnt, die Vorlesungen über Chemie meines unvergesslichen Lehrers und späteren Collegen, des Herrn Professors Schoenbein, zu hören und in dessen chemischem Praktikum besonders dessen so originelle und in so höchst einfacher Art ausgeführte Versuche über Ozon mit anzusehen, wobei wir Schüler dem lieben Lehrer während unseres Praktikums, das jedoch eher den Namen eines philosophisch-chemischen Colloquiums, über Ozon besonders, verdient hätte, behülflich sein durften. Wie jeder, welcher Schoenbein nicht nur aus seinen Publicationen kennt, sondern einen Blick in das Heiligthum seines auf höchst primitive Weise eingerichteten Laboratoriums werfen durfte, und welcher das Glück hatte, bewundernd zu verfolgen, wie sich bei diesem Forscher ein neuer Gedanke aus dem andern herausentwickelte und wie eine Entdeckung aus der anderen in systematischer Weise hervorging, der musste unwillkürlich für Schoenbein's Arbeiten über Ozon begeistert werden. Selbst seine Erfindung der Schiessbaumwolle vom Jahre 1845, welche seinen Namen mehr noch als die Entdeckung des Ozons bei der allgemeinen Welt berühmt gemacht hat, ist durchaus nicht einem reinen Zufalle zu verdanken, sondern ging aus seinen Forschungen über Ozon und über erregten Sauerstoff, aus seinen damaligen theoretischen Anschauungen in logischester Weise hervor.

Gestatte mir der verehrte Leser, dass ich, wenn auch nur mit wenigen Worten, des Mannes gedenke, welchem die Wissenschaft so vieles verdankt und dessen Forschungen über Ozon je länger je mehr werden zu Ehren gezogen werden, nicht nur in der reinen Wissenschaft, sondern auch in ihren Anwendungen; auch auf dem Gebiete der Textilindustrie. Ich weiche dabei nur scheinbar für kurze Zeit von meiner eigentlichen Aufgabe ab. Das werde ich bei späterer Besprechung des Vorgangs bei der Elektrolyse zu beweisen die Gelegenheit haben.

Christian Friedrich Schoenbein, geboren den 18. October 1799 in Württemberg, war seit 1835 bis zu seinem am 29. August 1868 erfolgtem Hinscheiden Professor der Chemie an der Universität zu Basel, hochverehrt von allen, die ihn kannten, ein Liebling aller Stände, ein treuer Bürger seiner

neuen Heimat. Er, dessen Erstlingsarbeiten die von ihm sogenannte Passivität, dann die Theorie der Erzeugung der Volta'schen Elektricität betrafen; er, der auch umfangreiche Untersuchungen über die sogenannte Polarisation der Elektroden anstellte, hat sich, angetrieben wie so viele durch die Arbeiten eines Davy's und Faraday's, in hervorragendster Weise um die Erforschung jenes Gegenstückes der Erzeugung der Elektricität durch chemische Verwandtschaft, nämlich um das Studium der Ueberwindung der chemischen Affinität durch den elektrischen Strom, um die Elektrolyse verdient gemacht. So kam es, dass er im Jahre 1839, während seinen Versuchen über voltaïsche Polarisation und Wasserelektrolyse, als er nach einstündiger Abwesenheit den verschlossenen Raum wieder betrat, in welchem er eine galvanische Säule in Thätigkeit gesetzt und deren Pole in angesäuertes Wasser getaucht hatte, so dass die sich entwickelnden Gase in die Luft entwichen, auf's Deutlichste jenen Geruch wahrnahm, welchen man beim Ausströmen der Elektricität aus Spitzen in die atmosphärische Luft oder beim Entladen elektrischer Batterien wahrzunehmen gewohnt war. Franklin hatte schon 1749 gezeigt, dass dieser „Schwefelgeruch", welcher den durch die Luft schlagenden elektrischen Funken oder das „elektrische Feuer" begleitet, durch die Einwirkung der Elektricität auf die Luft entstehe. Als Schoenbein ein jedes der beiden bei der Wasserelektrolyse am positiven und am negativen Pole sich entbindenden Gase getrennt auffing, zeigte allein der Sauerstoff den elektrischen Geruch. Schoenbein schrieb schon damals den Geruch des elektrolytisch erhaltenen Sauerstoffs einem ihm beigemengten luftigen Stoffe zu, über dessen Natur er freilich damals noch keine Ahnung hatte. Als er in demselben Jahre in England zusammen mit seinem Freunde, dem englischen Physiker Grove, mit Hilfe einer nach den Grundsätzen der Grove'schen Säule gebauten immerhin noch klein zu bezeichnenden Platinzinksäule dieselbe Elektrolyse vornahm, wobei die beiden Beobachter in einer einzigen Minute 297 Cubikcentimeter Knallgas erhielten, da war seine Hoffnung erfüllt, einen noch viel stärkeren, ja ausserordentlich starken Geruch am erhaltenen Gase wahrnehmen zu können. Als er dann mit dem werthvollen Apparate nach Basel zurückgekehrt war, konnte er damit seine Untersuchungen wieder aufnehmen, um jetzt erst recht das Fundament zu legen für jene berühmten, sein ganzes Leben ausfüllenden Forschungen.

Die Aehnlichkeit des voltaischen Verhaltens des bei der Elektrolyse entwickelten und mit dem riechenden luftförmigen Körper behafteten Sauerstoffs mit dem des Chlors und des Broms; ferner der Umstand, dass sich der Geruch dann an der positiven Elektrode nie zeigt, wenn sie aus oxydirbaren Körpern besteht, führten Schoenbein zur Vermuthung, dass es sich um ein neues oxydirendes Agens handle, welches den Salzbildern Chlor, Brom, Jod, Fluor, die er als Superoxyde noch unbekannter Radicale betrachtete, ähnlich sei. Er gab ihm den Namen Ozon, von ὄζον, das Riechende. 1844 veröffentlichte Schoenbein die hochwichtige Schrift: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege", worin er bewies, dass das Ozon nicht nur durch Elektricität, sondern auch direct auf chemischem Wege sich darstellen lasse. Schoenbein's Entdeckungen hatten sofort das höchste Interesse in der Gelehrtenwelt erweckt, in erster Linie bei Berzelius, und die experimentellen Untersuchungen über Ozon von de la Rive, Becquerel, Matteuci, Marignac, Williamson, Marchand, Frémy, Andrews, Houzeau, Soret und von Babo haben auf die Entwicklung der Lehre vom Ozon und auf die Arbeiten Schoenbein's einen bedeutenden Einfluss ausgeübt. Auch blos erwähnen kann ich die Aufstellung von Theorien über die Molecular-Constitution des Ozons durch Hunt, de la Rive, Clausius, Weltzien und G. Meissner.

Heute wissen wir, so sicher wir überhaupt etwas wissen können, dass das Ozon verdichteter Sauerstoff ist. Aus den auf verschiedene Art angestellten Untersuchungen von Andrews und Tait, von Babo, Claus und Soret geht hervor, dass der vollständig trockene Sauerstoff durch elektrische Entladung in eine allotrope Modification desselben verwandelt wird und dass

die den Geruch des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs verursachende Beimischung eine solche ist; dass ferner bei der Bildung von Ozon aus dem gewöhnlichen Sauerstoff sich drei Volumen gewöhnlichen Sauerstoffs zu zwei Volumen Ozon verdichten, welche beim Erhitzen wieder das ursprüngliche Volumen annehmen, indem das Ozon durch die Wärme wieder zerstört, das heisst in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird.

Dass die von Schoenbein aufgestellte Ansicht des steten Vorhandenseins von Ozon in der reinen Atmosphäre richtig ist, das haben Andrews und Honzeau schlagend bewiesen. Freilich ist die Menge des in der Luft enthaltenen Ozons stets nur äusserst gering und wechselt sehr, was von verschiedenen Ursachen abhängt. Die Hauptbildungsquellen für das atmosphärische Ozon sind I. die atmosphärischen elektrischen Entladungen, II. die Verdampfung des Wassers, und III. die langsamen Oxydationen, welche auf der Erdoberfläche und im Luftmeere beständig stattfinden. In unseren Laboratorien können wir zur ozonhaltigen Luft oder zu mehr oder weniger ozonreichhaltigem Sauerstoff gelangen: I. durch elektrische Entladungen in der Luft oder in Sauerstoff, II. durch die Elektrolyse des Wassers, III. durch die langsame Oxydation nasser Stücke Phosphors an der Luft, IV. durch Zersetzen des Baryum — oder Silbersuperoxyds mit Schwefelsäure, V. durch Zufügen von fein gepulvertem Baryumsuperoxyd zu einer Lösung von Kaliumpermanganat in chemisch reiner Schwefelsäure.

Schoenbein hatte auch diejenigen Erscheinungen studirt, welche auf den chemisch erregten Zustand des gebundenen, in so manchen seiner Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs Bezug haben. Er betrachtete schon seit 1844 in einer Masse von Verbindungen einen Theil des Sauerstoffs als in einer chemischen Spannung, in einem elektronegativ erregten, wirksamen, eigenthümlich erregten Zustande befindlich, den er mit dem Worte oxylisirt und mit $\overset{\circ}{O}$ bezeichnete. Er studirte die Mittel, durch welche die chemische Thätigkeit nicht nur des freien, sondern auch des gebundenen Sauerstoffs gesteigert wird und schenkte deshalb auch seine Aufmerksamkeit der schon längst als Erreger der chemischen Kraft bekannten Wärme und dem Licht. Er sah, wie die Flammen des Wasserstoffgases und der Kohlenwasserstoffe, sobald in dieselben Luft eingeblasen wird, oxydirende Wirkungen ähnlich denen des Ozons auszuüben im Stande sind. Als auf einer Erregung des Sauerstoffs beruhend, erkannte er den mächtigen Einfluss des Sonnenlichtes beim Bleichen so mancher organischen Farbstoffe und bei der Oxydation so mancher Verbindungen, wie zum Beispiele der Schwefelmetalle in Sulfate und des Bleioxyds in Bleisuperoxyd. Freilich, wenn die einwirkende Ursache, die Wärme oder das Licht, aufhören, so kehrt der erregte Sauerstoff wieder in den unthätigen Zustand zurück; er war zwar erregt, aber nicht bleibend in Ozon verwandelt worden. Ozongeruch durch Lichtwirkung ist noch nicht beobachtet worden. Es bleibt uns eben nichts übrig, als mit Schoenbein verschiedene Grade der Erregtheit anzunehmen und zu bekennen, dass wir auch auf diesem Gebiete noch weit davon entfernt sind schon Alles zu wissen.

Schoenbein hat ferner auch der Steigerung der chemischen Kraft des Sauerstoffs durch die sogenannten Berührungs- oder Contactwirkungen seine Aufmerksamkeit geschenkt, annehmend, dass bei allen durch Contact hervorgebrachten chemischen Vorgängen die erste Wirkung in einer Umänderung des chemischen Verhaltens, das heisst in einer Allotropisirung des Sauerstoffs bestehe, so zum Beispiele bei der Bläuung einer Guajakharzlösung an der Luft, bei Contact mit Platinmohr oder mit anderen edlen Metallen, sowie auch bei Contact mit dem frischen Schnitte einer Kartoffel. Terpentinöl und die anderen ätherischen Oele verschlucken viel Sauerstoffgas, wenn sie mit ihm oder mit Luft geschüttelt werden, enthalten ihn aber nachher im erregten und wirklich ozonisirten Zustand. Sie erregen zuerst den mit ihnen in Contact kommenden Sauerstoff und verdienen den Namen Ozonerreger; hernach verbinden sie sich mit ihm zu einer lockeren Verbindung und verdienen desshalb in zweiter Linie den Namen Ozonträger. Sie üben dann Wir-

kungen aus wie Ozon, in mächtig oxydirender Weise. Freilich fallen sie als organische leicht verbrennliche Stoffe der Wirkung des Sauerstoffes selbst anheim. Nach und nach geht der locker gebundene Sauerstoff mit dem Terpentinöl eine innigere Verbindung ein, verliert seine Erregtheit und das Oel ist nach und nach in Harz verwandelt.

Schoenbein wurde im Verlaufe seiner Arbeiten zu der Annahme geführt, dass die sämmtlichen Körper, welche den Sauerstoff im erregten Zustande enthalten, also die sogenannten Ozonträger, in zwei Gruppen zu vertheilen sind, welche ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen, so dass zum Beispiel die einen, wie das Bleisuperoxyd, sogleich auf andere Körper wirken, sobald sie mit einer oxydirbaren Substanz zusammentreffen, während die anderen, wie zum Beispiel das Wasserstoffsuperoxyd oder das oxygenirte Terpentinöl erst durch Contactsubstanzen, wie Platinmohr, Blutkörperchen oder Eisenoxydulsalze zur Thätigkeit angeregt werden müssen. Obgleich schon Thénard die Thatsache der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Berührung mit anderen Substanzen gefunden hatte, so trat doch erst Schoenbein näher in die Sache ein und zeigte, dass, wenn das erregten Sauerstoff enthaltende Bleisuperoxyd das ebenfalls erregten Sauerstoff enthaltende Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, nicht erregter Sauerstoff, sondern gewöhnlicher, unthätiger Sauerstoff entweicht. 1858 theilte Schoenbein der naturforschenden Gesellschaft in Basel die ersten Umrisse seiner Theorie der chemischen Polarisation, des Hervorrufens entgegengesetzt thätiger Zustände des Sauerstoffs mit, welche nach und nach sich immer mehr entwickelte und, das beste Zeichen für die Existenzberechtigung einer neuen Theorie, zu einer Fülle neuer Thatsachen Veranlassung gab. Ihr Sinn lässt sich in folgenden wenigen Worten wiedergeben: „Der Sauerstoff tritt in drei verschiedenen „Zuständen auf; nämlich 1. als gewöhnlicher, unthätiger Sauerstoff, „2. als negativ activer Sauerstoff oder Ozon, und 3. als positiv „activer Sauerstoff oder Antozon. Es gibt aber auch Ozonträger, „und zwar Ozonide, welche negativ activen Sauerstoff, kurzweg Ozon ge„nannt, enthalten, und Antozonide, in welchen positiv activer Sauerstoff, „kurzweg Antozon genannt, enthalten ist. Aus gleichen Mengen Ozon und „Antozon entsteht wieder gewöhnlicher Sauerstoff, wobei, was Schoenbein „wiederholt betont hat, eine Depolarisation, also nur eine Ausgleichung der „entgegengesetzten Zustände des Sauerstoffs, durchaus nicht etwa eine chemische „Verbindung der beiden Sauerstoffarten im gewöhnlichen chemischen Sinne „stattfindet. Der gewöhnliche unthätige Sauerstoff wird unter gewissen Um„ständen in jene beiden Gegensätze getrennt, differenzirt, polarisirt. In Be„rührung mit einander gesetzte Ozonide, wie Bleisuperoxyd, und Antozonide, „wie Wasserstoffsuperoxyd, zersetzen sich gegenseitig und entwickeln gewöhn„lichen Sauerstoff. Auch freies Ozon reducirt das Wasserstoffsuperoxyd zu „Wasser, und zwar geschehen nach Woehler's Untersuchungen alle diese „gegenseitigen Zersetzungen nach den bekannten chemischen Aequivalent„verhältnissen." Ein Molekül Bleisuperoxyd $Pb\overset{\circ}{O}\overset{\circ}{\Theta}$ zersetzt ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd $H^2\overset{\circ}{O}\overset{\circ}{\Theta}$. Gegen oxydirbare Körper verhalten sich die Ozonide anders wie die Antozonide. Während zum Beispiel Pyrogallussäure von freiem Ozon und von den Ozoniden rasch oxydirt wird, geschieht deren Oxydation nicht durch die Antozonide. Solche Unterschiede finden wir ja auch bei anderen Elementen, welche in zwei oder drei verschiedenen Zuständen auftreten, welche Erscheinung man Allotropie nannte, ein Wort, welches aus ἄλλος, andere, und τρόπος, Art, zusammengesetzt wurde. Ich erinnere an die drei allotropen Zustände des Kohlenstoffs, an den Diamant, den Graphit und die Kohle, welche in ihren sogenannten physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Farbe, specifisches Gewicht, so sehr verschieden sind, wenn sie auch beim vollständigen Verbrennen alle drei Kohlensäuregas, bei halber Verbrennung Kohlenoxydgas geben. Ich erinnere ferner noch an die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels, Selens, Phosphors, Bors und Siliciums. Bei der langsamen Verbrennung, bei den Oxydationsprocessen, spielt die Polarisation eine grosse Rolle. Sie geht der eigentlichen Oxydation stets

voraus. Der Sauerstoff wird zu Ozon und Antozon polarisirt. Das Ozongas oxydirt den betreffenden oxydirbaren Körper, zum Beispiel den Phosphor zu Phosphorigersäure und dann zu Phosphorsäure, und nur ein kleinerer Theil desselben entkommt und ist als freies Ozon zu erkennen. Das Antozon aber bildet mit dem anwesenden Wasser Wasserstoffsuperoxyd, welches sich zum grössten Theile schon durch die Berührung mit dem Ozon wieder zersetzt.

Schoenbein hatte 1861 die Freude auch das Antozon im freien Zustande darzustellen, indem er einen Versuch von Houzeau wiederholte. Houzeau hatte nämlich 1855 aus Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure Sauerstoffgas dargestellt, welches noch ein anderes Gas enthielt, das beim Einathmen Brechreiz erzeugte, einen unerträglichen Geruch hatte und wegen seiner ausserordentlich oxydirenden Eigenschaften von Houzeau für Ozon gehalten wurde. Schoenbein erst erkannte, dass es Antozon sei, welches er dann später auch in einem Naturproducte, und zwar im Wölsendörfer Flussspathe, nachwies. Was die Art und Weise anbetrifft, wie man das freie Ozon, das freie Antozon, die Ozonide und die Antozonide nachweisen kann, werde ich später, bei Anlass der Besprechung des Vorgangs bei der Wasserelektrolyse darüber kurz zu reden Gelegenheit haben.*)

Nun aber wende ich mich wieder der Beschreibung meiner eigenen Thätigkeit zu. Nach meinem Universitätsjahre in Basel setzte ich meine Studien während vier Semestern in Berlin und Heidelberg unter Sonnenschein, Heinrich Rose, Mitscherlich und Schneider, Bunsen, Kékulé und Carius in der Chemie; unter Magnus, Kirchhoff und Eisenlohr in der Physik fort, von welchen hochverehrten Lehrern leider fünf gestorben sind, so dass ich nur noch den fünf hoffentlich noch lange lebenden meinen innigsten Dank für alle die freundlichen Belehrungen aussprechen kann. Als ich hernach während achtzehn Monaten in der weltberühmten Fabrik der Herren Koechlin, Baumgartner & Cie. in Lörrach praktische Studien in der Bleicherei, Färberei und Druckerei zu machen Gelegenheit hatte, während welcher Zeit mir so manche werthvolle Belehrungen durch die Herren Ph. Imbach, Jacques Baumgartner und namentlich durch den damaligen Bleicherei- und Färbereimeister Herrn Caspar Keller, sowie durch andere Meister der verschiedenen Abtheilungen und auch durch so viele einfache aber tüchtige Arbeiter zu Theil wurden, denen allen ich stets von Herzen dankbar bleiben werde, da fasste ich bei eigener Anschauung der verschiedenen Theile der Textilindustrie immer mehr und mehr die Ueberzeugung, dass sich das Ozon als solches, sowie auch gewisse Träger des erregten Sauerstoffs dereinst würden zum Bleichen der Textilfasern, zur Hervorrufung von Farben und zur Zerstörung anderer, das heisst zum Aetzen oder Rongiren verwenden lassen. Als ich nach dieser Zeit in Basel meine Thätigkeit als öffentlicher Chemiker und als Privatdocent an der Universität begann; als mir das Glück zu Theil wurde, mit Schoenbein in regen Verkehr zu treten, stetsfort seine nie aufhörenden Entdeckungen aus seinem Genius hervorsprudeln zu sehen und aus seinem begeisterten Munde die immer neuen wunderbaren Thatsachen über Ozon zu vernehmen, da liess ich in meinem Laboratorium, so weit es mir meine amtlichen sanitarisch-chemischen Untersuchungen erlaubten, das Ozon auf alle möglichen Chromogene, Farbstoffe, gefärbte Stoffe und, behufs ihres Bleichens, auf Textilfasern einwirken. Doch habe ich damals nur in Vorlesungen einige der von mir dabei gewonnenen Resultate mitgetheilt. Einige meiner damaligen Publicationen mögen an andere Versuche erinnern, welche ebenfalls mit der Ozonfrage zusammenhängen.**) Als ich dann 1872 nach fast vierjähriger Thätigkeit

*) Die verehrten Leser, welche sich über Schoenbein's Entdeckungen näher unterrichten möchten, verweise ich auf die als Programm für die Rectoratsfeier der Universität Basel 1868 erschienene Schrift: „Christian Friedrich Schoenbein" von Prof. Eduard Hagenbach.

**) Siehe 1. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel 1863, III. Th., 2. Heft, S. 255. 2. Verhandlungen derselben Gesellschaft 1871, V. Th., 3. Heft, S. 485. — Journal für prakt. Chemie, Bd. 4, 1871, S. 139 und Fresenius Zeitschrift für analyt. Chem., X. Jahrg., 3. Heft.

als Professor der Chemie an der Universität zu Basel nach Mülhausen im Elsass übersiedelte, um während acht Jahren als Director der neu reorganisirten Chemieschule zu wirken, da fand ich mich so recht mitten im Gebiete der Farbstoffe und ihrer Verwendung in der Färberei und Druckerei, so dass es natürlich ist, dass ich an der Ausführung meiner früher geplanten Aufgabe mit neuem Muthe weiter arbeitete, wozu allerdings bei meiner angestrengten Thätigkeit als Director und als Lehrer der verschiedenen Theile der Chemie nur ein bescheidenes Maass von Zeit dazu erübrigt werden konnte.

In jene Zeit fallen die Versuche, welche ich auf Wunsch des Herrn Camille Koechlin und des Comité de Chimie unternommen und über welche ich**) in einer „Notiz über einige Wirkungen des Ozons und des Gefrierens“ berichtet hatte. Herr Camille Koechlin hatte an mit Indigoküpe gefärbten Baumwollstücken, nach ihrer Passage durch verdünnte Schwefelsäure, nach ihrem Waschen und Aufhängen in feuchtem Zustande in einem Fabriksaale zur Winterszeit, und nach ihrem dabei stattfindenden Gefrieren beobachtet, dass sie hauptsächlich auf den Kanten merklich entfärbt waren! Ich stellte zur Ermittlung der Ursache Versuche mit einem normalen mir von Herrn Camille Koechlin zur Disposition gestellten küpenblauen Baumwollzeugmuster an. Im ersten Falle, wo das Zeug zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser getränkt und stets wieder gefroren wurde, war es nachher ein wenig entfärbt und mit Flecken bedeckt, und zwar hauptsächlich auf der dem freien Luftstrome des Hofes ausgesetzten Fläche. Die Flecken ahmten ziemlich gut die Crystallisation des Eises nach, wie man sie auf den gefrorenen Scheiben bemerkt. Unter dem Mikroscope zeigten sich die Baumwollfasern verändert. Im zweiten Falle war das Stück von Zeit zu Zeit in eine sehr concentrirte Lösung von Ammoniaknitrat getaucht und nachher jedesmal dem Gefrieren ausgesetzt worden. Das Zeug wurde heller und gefleckt, doch nicht in stärkerem Maasse, als wenn blosses Wasser zum Versuche angewandt worden wäre. Dasselbe war auch bei Anwendung von Ammoniaknitrit der Fall. Auch eine ziemlich concentrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, womit im vierten Falle ein Stück getränkt worden war, verursachte beim Gefrieren keine stärkere Wirkung als das destillirte Wasser. Das im fünften Falle bei gewöhnlicher Temperatur einwirkende Ozongas hatte keine Wirkung, wenn das Zeug trocken war, bleichte aber das Zeug nach dessen Befeuchten mit Wasser. Selbst eine Erniedrigung der Temperatur unter Nullgrad verhinderte die Wirkung des Ozons auf den befeuchteten indigoblauen Stoff nicht. Nachdem ich so die verschiedenen möglichen atmosphärischen Einflüsse, nämlich den des Wassers, Ozons, Wasserstoffsuperoxyds, salpetrigsauren und salpetersauren Ammoniaks geprüft hatte, zog ich aus den Versuchsresultaten den Schluss, dass die Ursachen der Entfärbung des Küpenblaus sowohl das atmosphärische Ozon als auch die Crystallisation des gefrierenden Wassers seien. Beide mussten bei der von Herrn Carmille Koechlin beobachteten Erscheinung an den Stellen am heftigsten wirken, welche ihnen am meisten ausgesetzt waren, also an den Kanten. Das Küpenblau ist natürlich nicht die einzige Farbe, welche durch die erwähnten Agentien angegriffen wird.

Für diese Versuche wurde das Ozon mit Hilfe der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft in Gegenwart von Wasser erzeugt. Die ozonisirte Luft aber wurde vor Eintauchen der benetzten und nicht appretirten Zeugmuster von den gebildeten Säuredämpfen möglichst vollständig befreit, damit dieselben auch nicht den leisesten Einfluss auf die Farben ausüben könnten. Für die Bereitung des Ozons im grossen Maassstabe müsste jedoch von der Anwendung des Phosphors vollständig abstrahirt werden, da nur zu leicht

**) Siehe Protokoll des Comité de Chimie der Société Industrielle de Mulhouse vom 14. April 1875 und Protokoll der Séance de la Société Industrielle de Mulhouse vom 26. Mai 1875, sowie die Note im Maihefte 1875 des Bulletins derselben Gesellschaft, pag. 225. Siehe auch Dingler's Polytechnisches Journal 1876, Band 219, S. 540.

die langsame Oxydation desselben in die rasche, das heisst in die eigentliche Verbrennung übergeht, womit grosse Feuersgefahr und Bildung der schädlichen Phosphorsäuredämpfe verknüpft ist.

Das Cochenilleponceau auf Wolle war nach achttägiger Einwirkung des Ozons stark geschwächt, aber nicht entfärbt worden. Das Anilinschwarz war nach eben so langer Einwirkung nicht verändert. Anilinbraun auf Baumwolle wurde in gelborange verändert. Fuchsinrosa, Hoffmann'sches Violett und Blau, Corallinroth und Jodgrün wurden nach und nach entfärbt. Eine Reihe von mit Farbholzlacken erhaltenen Farben, und selbst das Türkischroth, wurden entfärbt. Schwarze und graue Kohlenzeichnungen auf einem mit künstlichem Alizarin gefärbten Rothboden widerstanden der Einwirkung des Ozons, während das Roth nach und nach bis zum vollständigen Weiss zerstört wurde. Das mit Krappblumen und Eisenbeize erhaltene Violett wurde sehr schnell bis zur gelblichen Färbung gebleicht. Ein Zeugmuster, welches rothe, rosane, violette, schwarze und braune durch Krapp gefärbte, vorher mit den verschiedenen Beizen bedruckte Banden hatte, zeigte nach einiger Zeit nur noch eine leichte rothe Färbung auf den mit Thonerde gebeizten Banden, eine leichte schmutzig braunviolette auf den für Schwarz mit Eisen gebeitzen, sowie eine leichte schmutzig braunrothe Färbung auf den mit dem Gemische von Eisenoxyd und Thonerde gebeizen Banden, während die violetten Banden nur noch eine leichte gelbliche der Eisenbeize zu verdankende Färbung zeigten. Die organischen Farben, welche ich bis dahin geprüft habe, widerstanden zwar sehr gut dem Ozon bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, erlitten aber früher oder später durch Einwirkung desselben Agens bei Anwesenheit von Wasser eine tiefgreifende vernichtende Veränderung durch Oxydation.

Bei der so viel Land und Zeit erfordernden Rasenbleiche spielen das Ozon und ganz besonders das Antozonid: Wasserstoffsuperoxyd die Rolle des Bleichmittels. Und was hier auf natürlichem Wege geschieht, das möchte künstlich mit dem einen oder anderen der beiden auf diesem oder jenem Wege fabricirten Körper bewirkt werden können. Ihre Wahl richtet sich nach den einzelnen Fällen.

In der oben erwähnten Sitzung des Comité de Chimie legte ich Anilinschwarz vor, welches ich durch Aufdrucken eines Gemisches von Anilinchlorhydrat, Ammoniakchlorhydrat, Verdickungsmittel, Kupfersulfat und Kaliumchlorat und durch nachheriges Aussetzen einer Ozonatmosphäre erhalten hatte. Das Schwarz hatte sich bei den verschiedenen Versuchen in einer Stunde bis höchstens in anderthalb Stunden vollständig entwickelt. Hatte ich vorher geglaubt, dass eine beschleunigte Oxydation der Faser schaden würde, so bemerkte ich nachher im Gegentheil ihre günstige Wirkung. Ich begnüge mich mit der Erwähnung dieses einen Versuchs zur Verwendung des freien Ozons für die raschere Entwickelung von Farben. Weitere Versuche über das Verhalten des Ozons, des Antozons, der Ozonide und der Antozonide gegen Chromogene, so zum Beispiele gegen Anilin und seine Homologen, werde ich erst nach ihrem vollständigen Abschlusse publiciren.

Nun aber beginne ich speciell das Capitel der Electrolyse, um es bis zum Ende meiner Mittheilungen nicht wieder zu verlassen.

Zu allererst unterwarf ich Anfangs des Wintersemesters 1874/75 der Einwirkung des galvanischen Stroms unter verschiedenen Umständen das Alizarin, in der Hoffnung, dasselbe am positiven Pole in Purpurin umwandeln zu können, was mir jedoch nicht gelang. Alsdann versuchte ich mein Glück mit Purpurin, welches ich indessen ebenfalls umsonst am negativen Pole in Alizarin umzuwandeln versuchte. Beides ist mir bis auf den heutigen Tag noch nicht so gelungen, wie ich es wünschte, ohne dass ich mich jedoch deshalb abschrecken liesse, weitere elektrolytische Versuche zu unternehmen, um zu diesen Metamorphosen in befriedigender und ausgiebiger Weise zu gelangen. Glücklicher war ich, als ich untersuchte, wie sich die bei der Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers auftretenden stark oxydirenden Produkte Ozon und Wasserstoffsuperoxyd gegen anwesende, in Farbstoffe umwandelbare aromatische Substanzen verhalten.

Ich leitete den galvanischen Strom bei verschiedenen Temperaturen durch mehr oder weniger concentrirte wässerige Lösungen verschiedener Salze des reinen Anilins, mit oder ohne Zusatz von Säure, wobei sich auf dem als positive Elektrode dienenden Platinblech die schönsten grünen, violetten und indigoblauen Färbungen zeigten und sich ein reichlicher, im feuchten Zustande dunkelindigoblau glänzender, im trockenen Zustande bis dunkelschwarzer Absatz bildete. So war es mir gelungen das Anilinschwarz direct aus reinem Anilin durch blosse Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs ohne Mithilfe eines Metalls zu gewinnen! Hierauf liess ich den Strom auch auf die Salze der homologen Basen, der Toluidine, Xylidine u. s. w., sowie auf diejenigen des Methylanilins, Diphenylamins, Methyldiphenylamins, Napthylamins, auf die Lösung des Phenols und der Phenolate u. s. w. einwirken, und auch da hatte ich die Freude, die Bildung von Farbstoffen zu beobachten. Bei der Einwirkung des galvanischen Stroms auf ein Gemisch von Anthrachinon und Aetzkali gelangte ich zu den später zu beschreibenden Resultaten. Ich muss aber, wenn ich mich in diese erste Zeit meiner elektrochemischen Versuche zurückversetze, dankbar des Mannes gedenken, bei welchem ich in meiner Jugendzeit, ehe ich die Universität in Basel besuchte, als Schüler „des Auditoires de Neuchâtel" den ersten Unterricht in Physik und Chemie erhalten und welcher es so recht verstandeu hat, die jungen Herzen und Geister für diese Wissenschaften empfänglich zu machen. Dieser Mann, Herr Professor Charles Kopp, ein geborener Strasshurger, Bruder des verstorbenen Professors Emil Kopp, war damals als Lehrer für Physik und Mechanik mein College an der Chemieschule zu Mülhausen. Ich habe ihm manchen physikalischen Rath bei Anstellung meiner Versuche zu verdanken; und noch mehr, denn er war mir bei der Aufstellung der Batterieen in uneigennützigster Weise als treuer Freund behilflich. Wer selbst schon mit galvanischen Batterieen gearbeitet hat, der kennt die Mühe, welche ihre Besorgung verursacht, von welcher diejenigen heutzutage nichts wissen, welchen eine elektrische Maschine zur Disposition steht.

Bereits am 30. Juni 1875 konnte ich bei der Société Industrielle de Mulhouse das den folgenden, ursprünglich in französischer Sprache geschriebenen und hier ins deutsche übersetzten, Inhalt enthaltende Pli cacheté deponiren.

Es lautete:

„Pli cacheté Nr. 215,
„déposé à la Société Industrielle le 30 juin 1875,
„par M. le Dr. Goppelsroeder.

„Unterzeichneter, welcher sich seit 6 Monaten mit der Einwirkung des „galvanischen Stroms auf die organischen Körper, und hauptsächlich auf die „der aromatischen Reihe, beschäftigt, hat schon eine grosse Zahl von elektro„lytischen Reactionen dieser Körper beobachtet, welche beweisen, dass sich „durch die Elektrolyse der Benzolderivate, sei es am positiven, sei es am ne„gativen Pole Farbstoffe bilden. Unterzeichneter ist überzeugt, dass man „durch Anwendung einer Säule, welche die Elektricität billig erzeugt, durch „Anwendung zum Beispiel der für Elektrolyse bestimmten Maschine Gramme „zu billigem Preise Farbstoffe mit Hilfe verschiedener Körper der aromatischen „Reihe wird fahriziren können.

Dr. Goppelsroeder."

Da in dem mir als Privatlaboratorium und Arbeitszimmer zugewiesenen Raume auch die Sammluugen aufgestellt waren, ich darin Unterricht ertheilen musste, auch dort alle Besuche zu empfangen hatte, so konnte von einem Geheimhalten meiner Versuche unmöglich die Rede sein, umsomehr als die Bunsen'schen Batterieen wegen ihres Geruches draussen in den Giftschränken des Unterrichtslaboratoriums aufgestellt werden mussten, und nur deren Drähte durch die Wand bis in meinen Arbeitsraum gezogen waren, so dass Jedermann wusste, dass ich mit dem galvanischen Strome experimentire und aus den herumstehenden Rohprodukten ersehen konnte, dass es sich

um Farbstoffbildung handle; da ich ferner eines Tages durch meinen Freund Kopp darauf aufmerksam gemacht wurde, dass in den Comptes rendus der Académie von Paris eine Arbeit eines französischen Fachcollegen, des Herrn J. J. Coquillion über Bereitung des Anilinschwarzes auf elektrolytischem Wege erschienen sei, so durfte ich meine Resultate, mit deren Publikation ich bis zur Jubiläumsfeier der Industriegesellschaft am 11. Mai 1876 hatte abwarten wollen, nicht mehr geheimhalten. Ich bat desshalb in erster Linie den Herrn Präsidenten der Société Industrielle, Herrn August Dollfus, mein Pli cacheté Nr. 215 aus dem Archive nehmen zu lassen, in der Monatsversammlung öffnen und der Gesellschaft vorlesen zu wollen, was denn auch am 24. November 1875 (siehe Band XLV der Bulletins der Société Industrielle de Mulhouse 1875, pag. 624 und 625) geschah. In derselben Sitzung theilte ich das geschichtliche meiner Versuche mit, sprach über meine elektrolytischen Versuche mit Alizarin und Purpurin, sowie mit verschiedenen Derivaten des Benzols, wobei ich besonders auf das elektrolytisch erhaltene Anilinschwarz und auf ein Violet aufmerksam machte, die ich seit Beginn der Versuche erhalten hatte. Indem ich meine Gedanken weiter entwickelte, sprach ich schon in dieser Sitzung der Société Industrielle meine Muthmassung aus, welche ich auch heute noch habe, und welche Herr Charles Meunier-Dollfus in dessen in der Sitzung vom 26. Januar 1876 verlesenen Jahresberichte (siehe Bulletin Februar-März 1876, pag. 68) freundlichst erwähnt, dass bei der Bildung der Farbstoffe des Pflanzen- und Thierreichs ebenfalls galvanische Ströme eine Rolle spielen. Freilich ist es mir auch bis heute, trotz zu verschiedenen Malen angestellten Untersuchungen noch nicht gelungen, einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit meiner Vermuthung zu finden. Ich werde aber diesem Gegenstande auch fernerhin meine Aufmerksamkeit schenken.

Ich muss hier einschalten, dass schon im Protokoll der Sitzung des Comité de Chimie vom 14. April 1875, Tome XLV, pag. 240, folgendes zu lesen ist: „4° Herr Goppelsroeder liest eine vorläufige Notiz über die Wirkung „des freien Ozons und des galvanischen Stroms auf verschiedene Substanzen „der aromatischen Reihe. Die Versuche des Autors, welche ein ganz besonderes „Interesse darbieten, sind diejenigen, welche die grosse Stabilität einer so „wichtigen Farbsubstanz, wie das Purpurin eine ist, vor Augen stellen."

Das grosse Interesse, welches die Société Industrielle an meinen ersten Mittheilungen nahm, war für mich die erste Ermuthigung, auf dem nun einmal betretenen Wege, den ich hoffentlich bis zu meinem Lebensende nicht mehr verlassen werde, weiter zu wandeln.

Nun wurden meine Mittheilungen dem Comité de Chimie überwiesen und in dessen Sitzung vom 10. November 1875 (siehe Bulletin de la Soc. Ind. Tome XLV, 1875, pag. 635) besprochen. Es heisst unter anderem im Protokoll:

„Goppelsroeder hatte diese Bildung des Anilinschwarz seit Beginn seiner „Forschungen beobachtet, welche er über Stoffe machte, die den verschiedensten „Gruppen der aromatischen Reihe angehören und welche, sei es mit isolirten „Elektrolyten, oder mit Elektrolyten, die anderen Stoffen beigemischt waren, „um die secundären Reactionen zu benützen, ausgeführt wurden. Das Schwarz, „welches er durch directe Oxydation des Anilins unter dem Einflusse des „elektrolytischen Sauerstoffs erhalten hat und welches er unter den Augen „des Comité bildet, besitzt metallischen Glanz und liefert auf Papier eine „intensive schwarze Färbung. Nachdem der Redner von den sich darbietenden „Schwierigkeiten gesprochen und die Vorsichtsmassregeln angegeben hat, „welche man nehmen muss, erwähnt er den Einfluss der Temperatur und der „Concentration der Flüssigkeit, sowie den Einfluss des Drucks, unter welchem „die Elektrolyse vor sich geht, und endlich das Interesse, welches man hätte, „gleichzeitig Elektrolyse und Dialyse anzuwenden. Herr Goppels„roeder will seine Untersuchungen fortsetzen; denn, abgesehen vom theoretischen „Interesse, das sich an solche Fragen knüpft, hofft er, dass die erhaltenen „Resultate für die chemische Analyse nützlich sein können und selbst Wich„tigkeit für die Industrie haben werden, sowohl bei der Fabrikation der che„mischen Producte als auch bei der Bereitung der Farbstoffe."

Ich präsentirte durch die gütige Vermittlung des Herrn Senators Scheurer-Kestner eine Notiz über die Elektrolyse der Körper der aromatischen Reihe der Académie in Paris, welche derselben von den dafür bestimmten Commissarien, den Herren Wurtz und Cahours, in ihrer Sitzung vom 22. November 1875 (siehe Comptes rendus de l'Académie des Sciences Tome 81, pag. 944) mitgetheilt wurde. Obige Mittheilung des Herrn Coquillion war der Académie in ihrer Sitzung vom 30. August 1875 durch Herrn Chevreul vorgelegt worden.

Ich hatte das Pli cacheté, welches meine seit Anfangs des Wintersemesters 1874/75 über die elektrolytische Bildung der organischen Farbstoffe erhaltenen Resultate anzeigte, bereits am 30. Juni 1875, also zwei Monate vor dieser Mittheilung des Herrn Coquillion über die specielle Bildung des Anilinschwarz, an die Académie (siehe Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences Tome 81, 1875, pag. 408, „Sur la formation du noir d'aniline, obtenu par l'électrolyse de ses sels"), welche mir dann noch viel später erst zu Gesichte kam, bei der Société Industrielle de Mulhouse deponirt. Ich verweise auch nochmals auf jene Sitzung des Comité de Chimie vom 14. April 1875. Ob Herr Coquillion vor oder nach mir versucht hat, das Anilinschwarz auf elektrolytischem Wege darzustellen, das vermag ich nicht anzugeben. Gefreut hat es mich, dass die Studien über die elektrolytische Darstellung des Anilinschwarz von uns zwei weit von einander entfernten Collegen zu Resultaten geführt haben, welche einander vollständig bestätigten. Ich werde im vierten Abschnitte bei näherer Besprechung der elektrolytischen Bereitung des Anilinschwarz auf unsere beiderseitigen Resultate zu sprechen kommen.

III.

Einiges über die Elektrolyse im Allgemeinen und besonders über die Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers.

Da ich nun von der Darstellung der Farbstoffe mit Hilfe des galvanischen Stromes reden will, so muss ich, soviel dies zum allgemeinen Verständniss nöthig ist, in erster Linie einige Erklärungen über die Elektrolyse überhaupt geben, damit auch diejenigen Leser, welche sich mit diesem Capitel wenig oder gar nicht beschäftigt haben, sich zurechtfinden können. Freilich kann ich in die Einzelnheiten nicht eintreten, welche über den Process der Elektrolyse zu besprechen wären und auch nicht jene theoretischen hochinteressanten Fragen berühren, mit welchen sich so manche erste Gelehrte beschäftigt haben. Wer dafür sich interessirt, den verweise ich in erster Linie auf jenes classische, in vier Bänden erschienene Werk: „Die Lehre von der Elektricität" von Gustav Wiedemann.

Wie ich schon im ersten Abschnitte erwähnt hatte, so wurde die galvanische Zersetzung der bekanntesten Flüssigkeit, des Wassers, zuerst 1800 von den englischen Physikern Nicholson und Carlisle wahrgenommen. Ich muss hier beifügen, dass sie diese Entdeckung durch blossen Zufall gemacht hatten, indem sie nur beabsichtigten, die Berührung der Leitungsdrähte und der Polplatten ihrer galvanischen Säule inniger zu machen, wozu sie, in der Meinung, dass das Wasser ein guter Leiter für die Elektricität sei, einen Tropfen Wasser zwischen Platten und Drahtenden brachten. Dabei zeigte sich den scharfsichtigen Beobachtern die Entwicklung von Gasbläschen aus dem Wassertropfen am negativen Pole, so dass die Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom gemacht war. Am positiven Pole verband sich der Sauerstoff mit dem Zink und entwickelte sich nicht. War die Elektrolyse des Wassers bei diesem ersten Experimente nur in zwerghaftem Massstabe ausgeführt worden, so dass sie wohl weniger scharfen Beobachtern ganz entgangen wäre, so führten sie bald nachher dieselben Physiker in grösserem Massstabe aus, nach ihnen auch andere, und bald war sie zu einem leicht auszuführenden allgemein nachgeahmten Vorlesungsexperiment geworden. Ich bemerke schon hier, dass die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, auch wenn der Druck, unter welchem das Wasser steht, sehr bedeutend vergrössert wird, nicht aufhört. Als Gassiot saures Wasser in einem geschlossenen Apparate, also wegen der Ansammlung von Knallgas unter fortwährendem steigendem Drucke elektrolysirte, erhielt er beim Oeffnen des Ventils ganz dieselbe Gasmenge, als wenn er ohne Anwendung von Druck die Elektrolyse während ebenso langer Zeit durch ganz denselben Strom ausgeführt und dabei die Gasmenge mit Hilfe des Voltameters bestimmt hätte. Natürlich sprengen zuletzt die Apparate, wenn den Gasen kein Ausweg gestattet wird. Bei einem Versuche Gassiot's geschah diese Explosion erst, als der Druck, welchen man aus der Versuchsdauer und aus dem in der Zeiteinheit entwickelten Volum der im Voltameter aufgefangenen Gase berechnen

konnte, schon auf 447 Atmosphären gestiegen war. Bis zu diesem Augenblicke, wo der Apparat zersprang, zeigte das in den Schliessungskreis eingeschaltete Galvanometer deutlichst einen Strom an.

Aber nicht nur wenn der Kreis einer galvanischen Leitung an irgend einer Stelle durch Wasser unterbrochen wird, geschieht eine chemische Zersetzung, sondern auch, wenn an die Stelle des Wassers irgend ein Glied jener reichhaltigen Classe von zusammengesetzten Körpern, welche man Elektrolyten nennt, gesetzt wird. Sie alle werden durch den Strom in ihre näheren Bestandtheile zerlegt, so dass diese sich an den zwischen die Moleküle der Elektrolyten eingeschobenen Enden der Stromleitung ausscheiden, sei es in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande, während an allen Stellen zwischen den Enden der Leitung die Elektrolyten unverändert bleiben, vorausgesetzt, dass nicht eine Aenderung durch secundäre Wirkungen, Diffusion, Niedersinken oder Aufsteigen der an den Elektroden abgeschiedenen schweren oder leichteren Stoffe stattfindet, was man sowohl in der Praxis als auch bei Anstellung von theoretischen Versuchen soviel als möglich zu vermeiden suchen muss. Es ist leicht verständlich, dass die einzelnen zusammengesetzten Theilchen der Verbindungen, welche man mit dem Namen die Moleküle bezeichnet, sich ganz frei bewegen müssen, damit sie den elektrischen Anziehungen und Abstossungen Folge leisten können, damit sie also durch den elektrischen oder galvanischen Strom in ihre elementaren kleinsten Theilchen, d. h. in ihre Atome sich spalten können. Feste Körper, wenn sie auch jener bevorzugten Classe der Elektrolyten angehören, widerstehen der Wirkung des Stromes, so lange sie nicht in geschmolzenem Zustande sich befinden oder wenigstens stärker erhitzt oder durch Auflösen in einer Flüssigkeit selbst flüssig gemacht werden. Damit aber nun ein zusammengesetzter Körper zersetzt werde, ist es nicht genügend, dass er den Strom blos leite, dass er die Elektricität durchlasse, in sich fortpflanze. Man hat zwei Gruppen von zusammengesetzten Leitern der Elektricität kennen gelernt. Die erste Gruppe, welche man die Leiter erster Classe nennt, lässt wohl den galvanischen Strom durch, ohne dabei in ihre Bestandtheile zerlegt zu werden. Die in diese Gruppe gehörenden chemischen Verbindungen, wie zum Beispiele gewisse Schwefelmetalle, sowie einige Superoxyde verhalten sich wie jene unzerlegbaren elementaren Leiter, die Metalle und ihre Legirungen, wie der Graphit und die gewöhnliche Kohle. Die zweite Gruppe von Leitern, welche man die Leiter zweiter Classe nennt, lässt den galvanischen Strom durch und wird zu gleicher Zeit durch denselben zersetzt. Ich könnte, als zu dieser Gruppe gehörend, eine Masse von mehr oder weniger complicirt zusammengesetzten Stoffen aufzählen; ich wähle blos einige besser bekannte, so die Salze, Soda, Pottasche, Salpeter, Kochsalz, in ihrem geschmolzenen Zustande oder auch in Lösung; eine Reihe geschmolzener Schwefelmetalle, geschmolzenes Glas u. s. w.

Was dem Nichteingeweihten auffallend erscheinen wird, ist das, dass es bewiesen zu sein scheint, dass das reine Wasser kein oder doch ein äusserst schlechter Leiter der Elektricität ist, dass also das reine Wasser weder zu jenen metallisch leitenden noch zu den während der Leitung zerlegbaren Verbindungen gehört. F. Kohlrausch hat das Leitungsvermögen des chemisch reinen Wassers so minim gefunden, dass wohl von keiner galvanischen Zerlegung desselben die Rede sein kann.

Wenn das Wasser beim Durchleiten des Stromes zerlegt wird, so ist diess ein Zeichen, dass es unrein ist, dass es entweder eine Säure oder ein freies Alkali oder ein Salz aufgelöst enthält. Bei der Wasserzersetzung nimmt man vorzugsweise gerne ziemlich stark angesäuertes Wasser, besonders verdünnte Schwefelsäure, welche auf einen Theil $H^2 S O^4$ 10 Theile Wasser enthält. Schon ein Zusatz von einem Cubikcentimeter Schwefelsäure zu tausend Liter Wasser verringert den von diesem dem Strome entgegengesetzten Widerstand sehr wesentlich. Nach der wohl fast allgemein angenommenen Anschauungsweise sind es solche dem Wasser beigemischten Stoffe, welche sich durch den Strom zersetzen, und hat deren primäre galvanische Zersetzung die secundäre, nicht

galvanische des Wassers zur Folge, wie ich bald zeigen werde. Das Wasser steht nicht vereinzelt da; andere Nichtleiter des Stromes und zugleich galvanisch unzerlegbare Körper sind zum Beispiele die wasserfreie Schwefelsäure, das heisst das Schwefeltrioxid SO^3, selbst im geschmolzenen Zustande, die wasserfreie, selbst geschmolzene Borsäure $Bo.^2\ O^3$, der fünffache Chlorphosphor $P^2\ Cl^5$ und eine Masse anderer und besonders organischer Verbindungen, welche alle selbst durch den stärksten Strom nicht zerzetzt werden. Ich muss bemerken, dass man dann, wenn sich dem Auge keine jener die Zersetzung begleitenden und anzeigenden Erscheinungen, wie Gasentwicklung, Färbung der Flüssigkeit oder Absatz eines metallischen oder sonstigen Productes an einer Elektrode oder an beiden Elektroden gezeigt hat, endgiltig dadurch entscheiden kann, ob eine Zersetzung durch den Strom stattgefunden hat oder nicht, indem man, nachdem der Strom während einiger Zeit durch den Körper durchgegangen ist, die sogenannten Elektroden vom Schliessungskreise der Säule loslöst und mit einem sehr empfindlichen Galvanometer verbindet. Hatte eine, wenn auch noch so minime Zersetzung des der Wirkung des Stromes unterworfenen Körpers, zum Beispiele des angesäuerten Wassers stattgefunden, so müssen sich mindestens unsichtbare Spuren der verschiedeuartigen, durch den Strom getrennten Bestandtheile, z. B. des Saucrstoffes auf der positiven und des Wasserstoffes auf der negativen Elektrode abgeschieden haben, und diese blosen Spuren haben schon eine solche elektromotorische Kraft, die wir in dicsem speciellen Falle Polarisation der Elektroden durch Gasablagerung nennen, dass sie sich an jenem in deu neuen Schliessungskreis eingeschalteten Instrumente, dem Galvanometer, durch einen Strom, das heisst durch eine Ablenkung der Magnetnadel kundgibt.

Da ich vorhin das Wort Elektrode gebraucht habe, so will ich hier nicht nur auf dieses, sondern auch auf andere, meist von Faraday eingeführte Bezeichnungen aufmerksam machen. Faraday nannte die Operation der Zersetzung eines geschmolzenen oder gelösten Körpers durch den galvanischen Strom eine Elektrolyse, die der Wirkung des Stromes unterworfenen Flüssigkeiten Elektrolyten, die in den Electrolyten eintauchenden Enden der Leitungsdrähte der galvanischen Säule, also die Enden der Metalldrähte selbst oder die damit verbundenen Metallplatten oder Kohlenstücke die Elektroden. Er hiess die mit dem positiven Pole der Säule verbundene Elektrode die positive Elektrode oder Anode, die mit dem negativen Pole verbundene Elektrode die negative oder Kathode. Die Anode ist mit dem Ende desjenigen Schliessungsdrahtes der Säule verbunden, wo der positive Strom derselben in die Flüssigkeit eintritt; an der Kathode hingegen tritt der Strom wieder aus, und ist mit ihr das Ende desjenigen Schliessungsdrahtes der Säule verbunden, welches die negative Elektricität derselben fortleitet. Weiter nannte Faraday die durch die Elektrolyse erzeugten neuen Producte oder vielmehr Eductc die Jonten oder Jonen, und zwar den elektronegativen Bestandtheil des Elekrolyten, der sich an der Anode abscheidet, das Anion, den an der Kathode sich abscheidenden elektropositiven Bestandtheil das Kation.

Grotthuss fasste den elektrolytischen Vorgang so auf, dass die elektropositiven Bestandtheile des flüssigen Elektrolyten von der einen Elektrode, die elektronegativen von der anderen Elektrode angezogen, auf solche Weise beide von einander getrennt und je an einer besonderen Elektrode ausgeschieden werden. Eine andere Erklärung gab Clausius, nach welcher die nie fest aneinander geketteten, sich unaufhörlich trennenden und immer wieder vereinigenden Atome, welche die Moleküle der flüssigen Elektrolyten bilden, die einen mit positiver, die anderen mit negativer Elektricität behaftet sind, so dass bei Einwirkung des Stromes die Bewegung der elektropositiven Atome in der einen Richtung, das heisst in der des positiven Stromes, die der elektronegativen in der anderen Richtung, das heisst in der des negativen Stromes verstärkt wird, so dass also die elektropositiven Atome sich schneller im Sinne des positiven Stromes, die elektronegativen sich schneller im Sinne des negativen Stromes bewegen. Die entgegengesetzt elektrischen Atome oder Atomcom-

plexe sammeln sich an den entgegengesetzt elektrischen Elektroden an. Mit der Zunahme natürlich der Concentration des Elektrolyten nimmt die Zahl der bei dem elektrolytischen Vorgange theilnehmenden Moleküle, Atome und Atomcomplexe in einem gegebenen Raume zu; die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten wird grösser, die Zersetzung wird intensiver, die Menge der ausgeschiedenen Jonen an beiden Elektroden nimmt zu. Freilich, wenn die Sättigung des Elektrolyten zu stark wird, wenn also die Zahl der Atome zunimmt, so können sie sich gegenseitig in der Bewegung stören, so dass die Leitungsfähigkeit mancher Flüssigkeiten nicht mehr gesteigert wird, sondern im Gegentheile abnimmt. Die Wirkung des Stromes wird in diesem Falle wieder geringer. Kohlrausch hat nachgewiesen, dass die Leitungsfähigkeit nicht immer proportional mit der Sättigung zunimmt. Es sind dieses Erfahrungen, welche in der praktischen Anwendung der Elektrolyse zu berücksichtigen sind.

Jedoch nicht nur den qualitativen Erscheinungen bei der Elektrolyse wurde Aufmerksamkeit geschenkt, sondern auch den Mengenverhältnissen, der Volummenge der Gase und der Gewichtsmenge der flüssigen und festen Stoffe, welche in einer bestimmten Zeit aus einer bestimmten Menge eines Elektrolyten an den beiden Elektroden unter verschiedenen Concentrations-, Druck-, und Temperaturverhältnissen frei werden. Darüber mögen einige Worte genügen. Wenn durch denselben Strom und in derselben Zeit eine binäre Sauerstoff-, Chlor- oder Jodverbindung zerlegt wird, so werden an der positiven Elektrode solche Mengen von Sauerstoff, Chlor oder Jod frei, dass dieselben unter sich in ganz bestimmten unabänderlichen Gewichtsverhältnissen stehen. Wenn durch denselben Strom und in derselben Zeit eine binäre Blei-, Kupfer- oder Silberverbindung zerlegt wird, so werden an der negativen Elektrode solche Mengen von Blei, Kupfer oder Silber frei, dass dieselben unter sich und zu den Mengen des Sauerstoffs, Chlors und Jods ebenfalls in bestimmten Gewichtsverhältnissen stehen. Es werden im ersteren Falle entweder 8 Gewichtstheile Sauerstoff oder 35,5 Gewichtstheile Chlor oder 127 Gewichtstheile Jod frei; im letzteren Falle entweder 103,5 Gewichtstheile Blei oder 31,75 Gewichtstheile Kupfer oder 108 Gewichtstheile Silber. Wer aber diese Zahlen näher in's Auge fasst und sich nur etwas mit Chemie beschäftigt hat, der erkennt in ihnen die sogenannten Aequivalentgewichte oder Ersatzgewichte der betreffenden Elementarstoffe wieder. Es sind die Gewichtsmengen, in welchen sich die Elemente in ihren chemischen Wirkungen ersetzen. Wenn es sich beispielsweise darum handelt, eines der drei nichtmetallischen Elemente, Sauerstoff, Chlor oder Jod mit einem Gewichtstheil Wasserstoff zu verbinden, so brauchen wir hiezu 8 Gewichtstheile Sauerstoff, 35,5 Gewichtstheile Chlor und 127 Gewichtstheile Jod. Handelt es sich darum, eines der drei metallischen Elemente Blei, Kupfer oder Silber an die Stelle des einen Gewichtstheiles Wasserstoff in 9 Gewichtstheilen Wasser zu setzen, so brauchen wir dazu 103,5 Gewichtstheile Blei, 31,75 Gewichtstheile Kupfer oder 108 Gewichtstheile Silber. Handelt es sich aber darum, Sauerstoff, Chlor oder Jod mit Blei, Kupfer oder Silber zu verbinden, so brauchen wir auf die für letztere soeben angegebenen Mengen jene, welche ich für Sauerstoff, Chlor oder Jod angegeben habe. Die durch diese sechs Zahlen angegebenen Gewichtsmengen sind einander chemisch gleichwerthig, aequivalent (von aequivalere, gleichwerthig sein); es sind die sogenannten Aequivalentgewichte der genannten Elemente. Durch den galvanischen Strom werden an beiden Elektroden solche Mengen der Jonen abgeschieden, dass sie gegenseitig im Verhältnisse der dem Chemiker genau bekannten Aequivalentgewichte zu einander stehen. Wer demnach elektrolytische Operationen vornimmt, der hat ausser mit gewissen physikalischen Gesetzen auch mit solchen zu rechnen, welche dem Gebiete der Chemie angehören. Die galvanischen Zersetzungen geschehen nach denselben Gesetzen wie die gewöhnlichen chemischen Processe. Und wie wir diese durch Gleichungen ausdrücken, so können wir durch solche auch über jene in qualitativer und quantitativer Hinsicht uns Rechnung ablegen.

Aber nicht nur auf die einfachen binären leicht zu durchschauenden Verbindungen der sechs genannten Elemente hat das Gesagte Bezug, sondern auf alle Elektrolyten ohne Ausnahme, und wären sie noch so complicirt zu-

sammengesetzt. Nur noch zwei Beispiele will ich anführen. Der Kupfervitriol oder das Kupfersulfat zerlegt sich in wässeriger Lösung durch den galvanischen Strom, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$Cu\ SO^4 = Cu$ (an der negativen Elektrode) $+ SO^4$ (an der positiven).

Die Schwefelsäure wird so electrolysirt:

$H^2\ SO^4 = H^2$ (an der negativen Elektrode) $+ SO^4$ (an der positiven).

Während an der negativen Elektrode im ersteren Falle Kupfer, im letzteren Falle Wasserstoffgas auftritt, wird an der positiven Elektrode der Atomcomplex SO^4 frei, der aber nicht unthätig bleibt, sondern, nach der Meinung der einen, sich in O (Sauerstoffgas) und in SO^3 (wasserfreie Schwefelsäure) zerlegt, welche letztere mit Wasser, $H^2\ O$, Schwefelsäure $H^2\ SO^4$ bildet, nach der Meinung der anderen aber sich gleich mit Wasser $H^2\ O$ zu $H^2\ SO^4$ und O umsetzt. Aehnlich haben wir uns den elektrolytischen Vorgang bei anderen Salzen und Säuren der mineralischen Chemie vorzustellen. Und überall tritt uns jenes hochwichtige elektrolytische Gesetz entgegen, welches 1833 von Faraday entdeckt wurde und welches lautet: „Durch denselben galvanischen Strom werden aequivalente Mengen der Elektrolyten zersetzt, und die Mengen der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe stehen im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte."

Sehr oft ist es erwünscht, die Intensität eines Stromes zu messen, was entweder mit der Tangentenbussole geschieht, wo man die Tangente des Ablenkungswinkels der Magnetnadel bestimmt, oder mit Hilfe der in der Zeiteinheit durch den Strom aus schwefelsaurem Wasser entwickelten Knallgasmenge. Dieses geschieht mit einem Voltameter, bei dessen Wahl darauf zu achten ist, dass die secundären Erscheinungen, die Absorption der Gase, die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure so viel wie möglich vermieden werden, weil sie die Gasmenge verringern, also die Stromintensität geringer erscheinen lassen, als sie wirklich ist. Ich bediene mich der Bunsen'schen und de la Rive'schen Voltameter, sowie eines A. W. Hoffmann'schen Elektrolysen-Apparates. Da, wo man bei technischen Versuchen in grösserem Massstabe operirt, genügt Mohr's Voltameter. Immer muss, wie bei allen Arbeiten mit Gasen, das Volumen des entwickelten Gases auf 0° und den Barometerstand von 760 mm umgerechnet werden. Bei elektrolytischen Versuchen will man oft den Stromkreis schnell hintereinander zu beliebigen Malen öffnen und wieder schliessen, zu welchem Zwecke verschiedene Apparate construirt worden sind. Die Richtung aber des Stromes kann man plötzlich und oft hintereinander umkehren mit Hilfe der Apparate, welche man Commutator, Gyrotrop, Stromwender genannt hat. Die Intensität eines Stromes erhält man constant mit Hilfe des in den Stromkreis eingeschalteten Rheostaten oder Stromregulators.

Nach diesen vorausgegangenen Bemerkungen über Elektrolyse im Allgemeinen, fassen wir nun die galvanische Zerlegung des Wassers, und zwar speciell des angesäuerten Wassers näher ins Auge. Wir sahen schon, dass am positiven Pole Sauerstoff, am negativen Pole Wasserstoff auftritt, dass nach der jetzigen, auf eine gründliche Untersuchung verschiedener Gelehrten gestützten, Anschauung über den elektrolytischen Vorgang, das Auftreten dieser beiden Gase eine secundäre Erscheinung ist, eine Folge der galvanischen Zersetzung der zugesetzten Schwefelsäure. Möge dieses so oder anders sein, so interessirt es uns zu erfahren, was mit den an den beiden Elektroden auftretenden Gasen geschieht. Selbst wenn wir annehmen dass die Elektroden aus einem durch die beiden Gase unveränderlichen Metalle, wie zum Beispiel aus Platin, oder auch aus Kohle bestehen, ist die Sache doch nicht halb so einfach, wie sie dem Uneingeweihten erscheint. Da bekanntermassen zwei Volumina Wasserstoffgas sich mit einem Volumen Sauerstoffgas zu zwei Volumina Wasserdampf vereinigen; da 18 Gewichtstheile flüssiges Wasser bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom ganz genau 16 Gewichtstheile Sauerstoff, und 2 Gewichtsthe Wasserstoff, welche jenem Volumenverhältnisse ent-

sprechen, geben müssen, so sollten sich immer an der — Elektrode exact 2 Volumina Wasserstoffgas entwickeln, auf je ein einziges Volumen Sauerstoffgas an der + Elektrode. Nicht immer aber bei der Elektrolyse des angesäuerten Wassers stehen die Volumina der beiden Gase zu einander in diesem normalen Verhältnisse von 1 zu 2, was bereits Faraday 1834 nachgewiesen hatte. Hieran ist nun nicht nur eine einzige Ursache Schuld, sondern es sind mehrere Ursachen in Betracht zu ziehen, von welchen ich hier nur die hauptsächlichsten erwähnen kann.

Es kann die relative Menge der beiden Gase in Folge ihrer Absorption durch die Elektroden verändert werden. Es kann, in Folge der ungleich starken Absorption, der Wasserstoff unter Umständen später als der Sauerstoff bei der Elektrolyse des Wassers sich entwickeln. Es kann sich nach Oeffnen des Stromkreises noch Wasserstoff entwickeln, wenn die Entwickelung des Sauerstoffes bereits aufgehört hat. Dadurch aber, dass sich die Oberfläche der beiden Platinelektroden mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas beladet, werden die Elektroden zu Erregerplatten eines sogenannten Gaselements. Verbindet man dieselben mit dem Galvanometer, so zeigt dieses einen dem früheren Strome der Säule entgegengesetzt gerichteten sogenannten Polarisationsstrom an. Man braucht den primären Strom nur einen Augenblick zu schliessen, um zwei in schwefelsaures Wasser oder in eine andere Elektrolytenlösung getauchte Platindrähte, welche in den Stromkreis eingeschaltet sind, so stark zu polarisiren, dass sie bei ihrer nachherigen Verbindung mit dem Galvanometer dessen Nadel zur Ablenkung bringen. Natürlich muss man die Polarisation so viel als möglich zu vermeiden suchen, da ja durch sie die Intensität des galvanischen Stroms, welcher den Elektrolyt durchfliesst, geschmälert wird. Ich erwähne bei diesem Anlasse, dass eine Polarisation nicht nur durch Gase, sondern auch durch Ablagerung fester Stoffe auf der Oberfläche der Elektroden stattfinden kann, worauf die zuerst von Planté 1860 in grösserem Massstabe construirten secundären Elemente beruhen, welche seither viel verwerthet worden sind.

Würde man zu der negativen Elektrode statt Platin das ihm ähnliche Metall Palladium verwenden, so würde noch viel mehr Wasserstoff durch dasselbe absorbirt werden. Ein als negative Elektrode in verdünnte Schwefelsäure getauchter Palladiumdraht absorbirt 936 Volumina Wasserstoffgas seines eigenen Volums. Das verschluckte Wasserstoffgas soll chemisch viel thätiger als der gewöhnliche Wasserstoff sein, auf eine Reihe von Körperu sehr reducirend wirken und sich schon im Dunkeln mit Chlorgas verbinden. Auch poröses Nickel als negative Elektrode absorbirt bis zu 165 Volumina Wasserstoffgas uud ähnlich wirken Eisen, Kobalt und Zinn.

Noch mehr Aufmerksamkeit wie dem Wasserstoff müssen wir dem elektrolytischen Sauerstoff schenken, welcher, wie Schoenbein bei seinen Uutersuchungen über die Voltai'sche Polarisation gefunden hatte, Platin oder Goldblech vou reinster Oberfläche rasch und stark negativ polarisirt, eine Voltai'sche Wirksamkeit, welche dem geruchlosen gewöhnlichen Sauerstoffe nicht, wohl aber dem riechenden Sauerstoffe, dem Ozon, sowie dem Chlor, Brom und den metallischen Superoxyden zukommt. Der Sauerstoff erleidet eben, wie ich früher schon angedeutet habe, bei seiner galvanischen Entwickelung, aus Wasser durch Einwirkung der Elektricität jene von Schoenbein entdeckte chemische Polarisation. Dass sich freies Ozon in dem an der + Elektrode entwickelten Sauerstoffgase vorfindet, erkennt man leicht daran, dass ein darein gehaltenes mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier sich bläut, dass ein mit einer alcoholischen Lösung von Guajakharz befeuchteter Papierstreif ebenfalls gebläut wird, dass ein mit schwefelsaurer Indigolösung befeuchteter Streif seine blaue Farbe verliert und dass ein mit einer Manganoxydulsalzlösung getränktes Papier in demselben Gase gebräunt wird.

Der elektrolytische Sauerstoff wird um so reichhaltiger an Ozon, je mehr Schwefelsäure dem möglichst abgekühlten Wasser beigemischt ist. Soret erhielt bei Anwendung eines abgekühlten Gemisches von 1 Theil

Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser, wenn die dünnen drahtförmigen Elektroden aus Platin-Iridiumlegirung bestanden, ein mit mehr als 2 Procent Ozon geschwängertes Sauerstoffgas.

In viel bedeutenderem Masse als durch die Bildung des Ozongases wird die Volumverminderung des electrolytisch entwickelten Sauerstoffgases durch das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd, $H^2 O^2$, und besonders von Ueberschwefelsäure $S^2 O^7$ beeinflusst. Ersteres wurde schon 1853 durch Meidinger bei der Elektrolyse des Wassers nachgewiesen, letztere wurde erst 1878 von Berthelot entdeckt, welcher sie in wasserfreiem und crystallinischem Zustande mit Hilfe des Effluve électrique, und in wässeriger Lösung auf elektrolytischem Wege darstellte.

Nach der Elektrolyse des angesäuerten Wassers bleicht die Flüssigkeit an der positiven Elektrode nur eine höchst geringe Menge von Kalipermanganatlösung, kann also nur eine sehr geringe Menge des Antozonids „Wasserstoffsuperoxyd" enthalten, das man jedoch mit Hilfe verschiedener Reagentien nachweisen kann. Erstens wird Chromsäurelösung durch Wasserstoffsuperoxyd bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure tiefblau gefärbt. Wäre durch eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd der blaue Körper nur in Spuren gebildet worden, so würde beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether dieser sich noch so deutlich blau färben, dass an dieser Färbung die blosse Spur von Wasserstoffsuperoxyd erkannt wäre. Zweitens reagirt zwar Wasserstoffsuperoxyd, wie überhaupt die Antozonide, nur schwach und langsam auf Jodkaliumstärkekleister, sogleich aber, wenn gewisse Substanzen, wie zum Beispiele eine Spur von Eisenvitriol, zugesetzt werden. Drittens verhält es sich zwar gegen eine Lösung von Guajakharz indifferent, bläut sie jedoch nach Zusatz von Contactsubstanzen wie Eisenvitriollösung u. s. w., besonders aber von Blutkörperchen oder Malzauszug. Mit Hilfe der empfindlichen Reagentien Guajaktinctur und Malzauszug konnte Schoenbein das Wasserstoffsuperoxyd 1868, zwei Monate vor seinem Hinscheiden, im Regenwasser nachweisen, nachdem ihm schon 1840 bei einem Blitzschlage in die Kapelle auf der Basler Rheinbrücke der noch sechs Stunden später in einem Zimmer seiner etwa 150 Schritte davon entfernten Wohnung bemerkliche Geruch nach Ozon aufgefallen war. Einige Jahre später hatte er das Ozon mit Hilfe des Jodkaliumstärkepapiers in der Atmosphäre schlagend nachgewiesen. 28 Jahre mussten seit jener Auffindung des Ozons oder des negativ erregten polaren Zustandes des Sauerstoffs in der Atmosphäre vergehen, bis zur Krönung seiner Lehre der, auch für Naturprozesse nothwendig anzunehmenden Polarisation des Sauerstoffs, bis zur Entdeckung des atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyds, jenes natürlichen Trägers des positiv erregten polaren zweiten Zustandes des Sauerstoffs!

Wie schon erwähnt, hat erst 1878 Berthelot die Bildung der Ueberschwefelsäure, eines Ozonids, welches schon in der Kälte Jodkalium und andere Körper oxydirt, nicht aber, wie es Antozonide zu thun pflegen, Kaliumpermanganat und Chromsäure reducirt, bei der Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers nachgewiesen. Berthelot hat gezeigt, dass sich vorwiegend Ueberschwefelsäure bildet, neben welcher allerdings stets noch veränderliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen, die mit der Concentration der Säure zunehmen, weil diese das Wasserstoffsuperoxyd stabiler macht. Eine zu starke Erhöhung der Temperatur des der Elektrolyse unterworfenen angesäuerten Wassers vermindert die Menge des gebildeten Ozons und der beiden Ozonträger. Doch ich trete nicht näher in diese Einzelheiten ein. Wir wissen nun, dass unter der Einwirkung der Elektricität der positiven Elektrode der dort sich entwickelnde gewöhnliche unthätige Sauerstoff in seine beiden thätigen Gegensätze Ozon und Antozon polarisirt wird. Die an derselben Stelle sich bildenden Ozon und Antozon zerstören sich, wenn nicht oxydirende Körper vorhanden sind, auf welche sie einwirken, zum grössten Theile selbst wieder unter Rückbildung von gewöhnlichem Sauerstoff. Es findet Depolarisation statt Was sich aber von den beiden nicht ausgleicht, das können wir durch die sehr empfindlichen Reagentien nachweisen,

und zwar den Rest des Ozons theils frei, das heisst dem gewöhnlichen Sauerstoffgase beigemengt, theils gebunden in dem Ozonträger, den man Ueberschwefelsäure genannt hat, den Rest des Antozons aber gebunden in dem Antozonid, welches den Namen Wasserstoffsuperoxyd trägt. Viele Moleküle des Wasserstoffsuperoxyds werden freilich durch die später sich bildenden Ozonmoleküle zerlegt; auch die Ueberschwefelsäure und das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen sich zum Theil.

Im ersten Augenblicke des Freiwerdens des Sauerstoffes aus dem der Einwirkung des galvanischen Stromes unterworfenen Wasser, findet sich ein jedes Atom desselben, da die positive Elektricität ihre polarisirende Wirkung auf alle an der positiven Elektrode freiwerdenden Sauerstoffatome ausübt, in erregtem Zustande, als Ozon und als Antozon, beide fähig, auch das letztere, energische Oxydationswirkungen und Deshydrogenationen, das heisst Entziehungen von Wasserstoff aus anwesenden organischen Stoffen zu bewirken. Dass nicht nur das Ozon, sondern auch das Antozon eine mächtig oxydirende Wirkung ausüben kann, das hat Schoenbein schlagend nachgewiesen, indem er fand, dass zum Beispiele die wässerigen Auszüge aller Pflanzensamen, mancher Blätter, Stengel, Wurzeln den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon verwandeln, dass denselben Substanzen, vor allem denjenigen, welche fermentartig wirken, wie Bierhefe, Malzauszug, Emulsin, auch die Fähigkeit zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, indem sie dessen Antozon in Ozon umwandeln. Im thierischen Organismus wirken die Blutkörperchen ebenso gegenüber dem gewöhnlichen Sauerstoff und dem Antozon. Das Antozon kann somit unter Umständen zur gleichen Thätigkeit wie das Ozon gelangen.

Uns aber genüge nun zu wissen, dass sich bei dem scheinbar einfachen Prozesse der Elektrolyse des leitend gemachten Wassers, wobei nach allgemeiner Annahme das Wasser erst in secundärer Weise zersetzt wird, am positiven Pole durch Auftreten des thätigen Sauerstoffs mächtig oxydirende und am negativen Pole durch das Auftreten des Wasserstoffes reducirende Wirkungen zeigen können, wenn solche Stoffe anwesend sind, auf welche der Sauerstoff einen oxydirenden (sauerstoffzuführenden) oder einen wasserstoffentziehenden (deshydrogenirenden), oder auf welche der Wasserstoff einen reducirenden (sauerstoffentziehenden) oder einen wasserstoffhinzuaddirenden (hydrogenirenden) Einfluss ausüben kann. Obgleich ich mich in meinen Mittheilungen auf solche Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffes und Wasserstoffes zu beschränken habe, wobei aus organischen Substanzen Farbstoffe gebildet werden, oder bei welchen Farbstoffe wieder zerstört werden, so möchte ich doch rasch einige Beispiele anderer Art aufzählen. Bei der Elektrolyse von Bleisalzen verbindet sich an der positiven Elektrode der dort auftretende erregte Sauerstoff mit dem Bleioxyde zu schwarzem gläuzendem Bleisuperoxyde, was bei der Planté'schen secundären Batterie benützt wurde; Lösungen von Manganoxydulsalzen geben an der positiven Elektrode in ähnlicher Weise Mangansuperoxyd; Silbersalze geben schwarzes Silbersuperoxyd.

An der negativen Platinelektrode bildet sich hingegen bei der Elektrolyse eines passenden Gemisches von Salpetersäure und Wasser durch die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffes auf die Salpetersäure Ammoniak, NH^3, während an der positiven Elektrode Sauerstoff entweicht. Bei der Elektrolyse der rothen rauchenden Salpetersäure, also jener Lösung von Stickstoffbioxyd in Salpetersäure, welche gegen 8% Stickstoffbioxyd, NO^2, enthält, entweichen weder an der positiven noch an der negativen Platinelektrode Gasbläschen, weil an der negativen Elektrode der Wasserstoff auf die beiden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes einwirkt und Ammoniak bildet, an der positiven Elektrode hingegen durch den Sauerstoff das Stickstoffbioxyd mit Hilfe des anwesenden Wassers in Salpetersäure umgewandelt wird.

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure mit den Alcoholen entwickelt sich nach den Untersuchungen von Adolphe Renard am negativen Pole stets Wasserstoffgas, während sich am positiven Pole Oxydationsproducte bilden. Bei Anwendung zum Beispiele des Methylalcohols oder Holzgeists entweichen am + Pole nur einige Gasblasen, welche

ausser Sauerstoff Kohlenoxyd- und Kohlensauregas enthalten; in der durch die Elektrolyse gelb gewordenen Flüssigkeit finden sich neben Methylschwefelsäure die Ameisensäure und Methylal, eines der Hauptoxydationsproducte des Methylalcohols. Bei Anwendung zum Beispiele des gewöhnlichen oder Aethylalcohols entweicht am positiven Pole gar kein Gas; in der sehr schwach bernsteingelb gewordenen Flüssigkeit finden sich neben wenig Acetal und Aethylschwefelsäure: Aldehyd, Ameisensäure- und Essigsäure-Aethyläther. Nach mehrtägiger Dauer der Elektrolyse findet man im 1. Falle nur Ameisensäure, im 2. Falle nur Essigsäure.

Analoge Wirkungen des electrolytischen Sauerstoffs fand Herr Renard auch bei der Electrolyse der Gemische von verdünnter Schwefelsäure mit Glycerin, Glycol, Mannit und Traubenzucker. Der electrolytische Wasserstoff übte in diesen Fällen keine Wirkung auf die verschiedenen Körper aus. Leider kann ich hier die übrigen interessanten Resultate, welche Herr Renard bei der Electrolyse anderer organischer Substanzen der Fettreihe erhalten hat, nicht aufzählen und verweise blos auf seine 1879 erschienene Arbeit. (Annales de Chimie et de Physique 5e série Tome XVII.)

Gerade so wie die bei der Electrolyse des durch Säure oder Salze leitend gemachten Wassers entwickelten Gase Sauerstoff und Wasserstoff am positiven und am negativen Pole auf gewisse anwesende mineralische oder der Classe der Fettkörper oder Methanderivate angehörenden organischen Stoffe einzuwirken vermögen, so thun sie es auch gegenüber denjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche der aromatischen Reihe oder der Classe der Benzolderivate angehören. Nitroverbindungen zum Beispiele, das heisst Kohlenstoffverbindungen, in welchen ein Theil des mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs durch die Nitrogruppe NO^2 ersetzt ist, und welche wir in so reichlicher Zahl in der aromatischen Chemie antreffen, werden durch nascirenden Wasserstoff meist zu Amidokörpern reducirt, indem in ihnen die Gruppe NO^2 in die Gruppe NH^2 umgewandelt wird. Diese Wegnahme des Sauerstoffs und Einschaltung von Wasserstoff an dessen Stelle kann durch den bei der Electrolyse am —Pole auftretenden Wasserstoff geschehen. Das Nitrobenzol, $C^6 H^5 . NO^2$, lässt sich so in Amidobenzol oder Anilin, $C^6 H^5 . NH^2$, umwandeln, während das Nitrotoluol $C^6 H^4 . CH^3 . NO^2$ sich in Amidotoluol oder Toluidin verwandelt.

Herr Edward D. Kendall in Brooklyn hatte ein Patent „Für electrolytische Darstellung von Anilin und Toluidin", sowie von Farbstoffen daraus genommen.*) Hinsichtlich der Darstellung von Anilin und Toluidin hatte mich dieses Pateut vom technischen Standpunkte aus iuteressirt. Hinsichtlich aber des zweiten Theiles des Patentes „Für Darstellung vou Farbstoffen daraus" muss ich mich dem verehrten Herrn Berichterstatter über Patente iu den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, Herrn Dr. Rudolf Biedermann, anschliessen, welcher dort im 16. Jahrgang 1883 Seite 96, was ich ihm hiemit bestens verdanke, in gerechter Weise zu meiner Satisfaction geurtheilt hat: „Die Darstellung von Farbstoffen am positiven Pole bietet gegenüber deu Versuchen Goppelsroeder's nichts Neues."

Die Fälle alle aufzuzählen, wo in der aromatischen Chemie Reductious- oder Wasserstoffadditions-Erscheinungen au der negativeu Electrode stattfinden können, würde mich zu weit führeu. Wir wendeu im folgenden Abschnitte uusere Aufmerksamkeit den secundären Processen am positiveu Pole zu. Später reden wir danu auch von den zum Theil theoretisch interessauten Erscheinungen aus dem Farbstoffgebiete am negativen Pole.

*) Siehe englisches Patent 384 vom 25. Jauuar 1882.

IV.

Darstellung des Anilinschwarz auf elektrolytischem Wege.

Schenken wir nun unsere Aufmerksamkeit der Darstellung des Anilinschwarz auf electrolytischem Wege und wenden wir in Gedanken zu unserem ersten Versuche den auf Tafel I Figur 1 skizzirten höchst einfachen Apparat an, wo in zwei mit Anilinsalzlösung gefüllten gläsernen Gefässen c und d erstens in beide je ein Ende eines mit derselben Lösung getränkten baumwollenen Dochtbündels e zur Leitung des Stromes, und zweitens in die eine Hälfte der Flüssigkeit die positive Platinelectrode a, in die andere die negative Platinelectrode b, zwei ziemlich grosse Platinbleche, eingetaucht sind. Der Dochtbündel ist da, wo er aus der Flüssigkeit in die Luft ragt, mit einer Pergamentpapierhülle umgeben, damit die in ihm befindliche leitende Flüssigkeit, der Electrolyt, nicht eintrockne. Der Dochtbündel kann durch einen Bündel von Filtrirpapier- oder Baumwoll- oder Leinenzeugstreifen, oder auch durch ein Seidensträngchen oder durch Wolle, ja sogar durch einen Bündel von Asbestfasern oder von Asbestpapierstreifen, sowie durch irgend einen anderen die electrolytische Flüssigkeit durch Capillarität aufsaugenden Conductor ersetzt sein. Eine ∩förmige ziemlich weite Röhre kann ebenfalls dienen. Die Platinelectroden können durch zwei reine Kohlenelectroden ersetzt sein. Verbinden wir nun die beiden Electroden mit den beiden Polen einer galvanischen Batterie, z. B. einer Bunsen'schen mit Kohle-Zink-Elementen, rauchender Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, oder einer Bunsen'schen Chrombatterie, mit welchen beiden ich früher fast ausschliesslich gearbeitet habe, oder auch mit den beiden Polen einer electrischen Maschine (ich bediene mich seit einigen Jahren mit grosser Zufriedenheit einer von Herrn Ingenieur R. Alioth in Basel construirten vorzüglichen dynamoelektrischen Maschine), so gewahren wir fast momentan an der positiven Electrode zuerst einen grünen Anflug, der durch Violet und Blauviolet hindurch in einen immer dicker werdenden dunkelindigoblauen Absatz übergeht, während sich auf der negativen Electrode nur Wasserstoffgasbläschen entwickeln. Es zeigt sich jene schon von Letheby gemachte, im II. Abschnitte erwähnte Beobachtung.

Als Anilinsalz, das wir in Wasser auflösen, dem wir noch etwas Schwefelsäure zusetzen können, wählen wir am besten das salzsaure oder schwefelsaure Anilin, und zwar bereiten wir dasselbe aus chemisch reinem Anilin und nicht etwa aus einem beliebigen Anilin des Handels, vielleicht aus jenem für die Rothfabrikation verwendeten schweren Anilinöl (Aniline lourde), welches ausser dem Anilin noch die Toluidine und höhere Homologe des Anilins, wie Xylidin etc. enthalten würde. Wir wollen absichtlich beobachten, wie sich das reinste Anilin in seiner wässerigen Lösung als Salz beim Durch-

leiten des galvanischen Stromes durch dieselbe verhält. Gleichgiltig, ob wir einen schwachen oder starken galvanischen Strom durch eine kalte oder warme verdünnte oder concentrirte, neutrale oder durch Schwefelsäure sauer gemachte wässerige Lösung des Anilinchlorhydrats oder Anilinsulfats gehen lassen, bildet sich je nach Umständen in kürzerer oder längerer Zeit, bei der nöthigen Concentration der Anilinsalzlösung fast augenblicklich an der positiven Electrode zuerst jener grüne, dann der violette, blauviolette und zuletzt der dunkelindigoblaue fast schwarze Absatz. Kehrt man, wenn der Absatz nur erst grün oder höchstens blauviolett erscheint, die Richtung des Stromes um, das heisst, macht man aus der positiv gewesenen Electrode die negative, aus der negativ gewesenen die positive Elektrode, so findet an der nun negativen, vorher positiv gewesenen Electrode Entfärbung statt, während dieselbe Reihenfolge von Färbungen an der nun positiven, vorher negativ gewesenen und blank gebliebenen Elektrode auftritt. Man kann dieses Auftreten und Wiederverschwinden der Färbungen beliebig oft wiederholen. Kehrt man den Strom um, wenn erst der grüne leise Beschlag sich gebildet hatte, so geht die Entfärbung fast momentan von statten, während ebenso schnell am anderen Pole die grüne Färbung auftritt. Diese Reaction des Anilins in Form von in Wasser gelöstem Sulfat oder Chlorhydrat ist äusserst empfindlich und lässt sich für den Nachweis von Spuren des Anilins, also in der Analyse, was schon Letheby gethan hat, benützen. Nur ein einziges Milligramm chlorwasserstoffsaures Anilin, welches also blos 0,000.718 Gramme Anilin enthielt, wurde in 60 Cubikcentimeter Wasser gelöst und der Einwirkung des Stromes in der Kälte ausgesetzt. Schon nach Verlauf von zwei Stunden war eine grüne Färbung auf der positiven Platinelectrode deutlich zu sehen. Als ich ein Milligramm desselben Anilinsalzes nur in 30 Cubikcentimeter Wasser gelöst hatte, erhielt ich nicht nur die grüne, sondern auch die violette und zuletzt die blaue Reaction. Stellt man die electrolytische Reaction unter dem Mikroscope an, so kann man noch weit geringere Spuren von Anilin erkennen, wovon ich in einem späteren Abschnitte bei Gelegenheit reden werde. Nimmt man im Gegentheil die Electrolyse in dem bezeichneten Apparate Tafel I Fig. 1 oder in irgend einem der bald zu beschreibenden Apparate mit concentrirten Lösungen des Sulfats oder Chlorhydrats vor, so findet man je nach der Stärke des Stromes nach Verlauf von mehr oder weniger Stunden am positiven Platinblech eine ziemlich fest anhaftende schwarze Masse abgelagert, die man jedoch leicht loslösen kann. Freilich bleiben trotz allem Waschen immer noch ein grüner Anflug und selbst einzelne blauviolette bis schwarze Stellen auf dem Bleche zurück, die man nur durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme entfernen kann. Damit der an der positiven Electrode sich bildende Niederschlag nicht auf den Boden des Gefässes falle, kann man das Platinblech oder das Kohlenstück mit einem baumwollenen oder leinenen Säckchen umbinden, worin sich der Niederschlag alsdann ansammelt.

Die Flüssigkeit, in welche die positive Electrode taucht, zeigt bei Anwendung einer stärkeren Concentration selbst sehr verschiedene Färbungen, gelbe, orangerothe, rothe oder violette, letztere wohl in den meisten Fällen. Sie kann aber auch farblos bleiben. Baumwolle, Wolle, Leinen und Seide, selbst Filtrirpapier, welche man zum Leiten des Stromes von einem Gefäss zum anderen anwendet, färben sich auf verschiedene Art, weil die Flüssigkeit verschiedene Farbstoffe gelöst enthält, welche sich dann durch die Capillarität der Fasern in denselben von einander trennen. Die Färbungen zeigen sich anf der, der positiven Electrode zugewandten Seite, das heisst da, wo die Umwandlung des Anilinsalzes in Farbstoffe stattfindet. Ich bemerkte namentlich violett, roth, saumon, grün, grau und braun.

Die negative Platinelectrode bedeckt sich höchstens mit einem leichten schwärzlichen Anflug oder Schleier; auf dem Boden des Gefässes, worin diese Electrode stand, bemerkte ich bei der grossen Zahl von Versuchen, welche ich schon angestellt habe, höchstens einen leichten braungelblichen Absatz. Die

von mir bis dahin an der negativen Electrode beobachteten Färbungen der Flüssigkeit waren bräunliche, gelb- und röthliche; sie war aber oft auch farblos.

Der in erster Linie auf der positiven Platinelectrode gebildete grüne Absatz wird, wenn man das Platinblech über ein mit Ammoniak gefülltes offenes Fläschchen hält, zuerst grünblau, dann reinblau; nach dem Verdampfen des Ammoniaks nimmt das Platinblech wieder seine ursprüngliche grüne Farbe an. Derselbe grüne Absatz verändert sich nach dem Trocknen nicht durch die Einwirkung von Ozongas, wird aber darin im feuchten Zustande dunkelviolett blau.

Der dunkelindigoblaue Niederschlag am positiven Pole ist ein Gemisch verschiedener Farbstoffe, worunter sich in erster Linie als Hauptproduct das Anilinschwarz befindet, von welchem die anderen mitgebildeten Farbstoffe durch einfache Lösungsmittel entfernt werden können, hauptsächlich durch Behandlung mit kochendem Wasser und Alcohol, nach deren Anwendung die Reinigung eine vollständige ist. Die Natur und die Menge der das Schwarz begleitenden Farbstoffe hängen von verschiedenen Factoren abso namentlich von der Natur und Concentration der electrolysirten Flüssigkeit, von der Stromstärke und der bei der Electrolyse obwaltenden Temperatur.

Nach der Reinigung stellt der Niederschlag auf der positiven Electrode ein schönes sammetschwarzes, auf Papier eine vollkommen schwarze Färbung gebendes Pulver dar. Dieses ist nicht sublimirbar, unlöslich in Wasser, in den Alcoholen, im Benzol und in seinen Homologen, unveränderlich durch schwache selbst kochende Säuren. Es wird beim Kochen mit concentrirter Essigsäure grün, widersteht aber der Einwirkung sowohl reducirender, als auch oxydirender Körper. Es verändert sich durch die Einwirkung des Ozongases nicht, weder im trockenen noch im feuchten Zustande, ist unveränderlich durch den electrolytischen oder aus verdünnter Schwefelsäure mit Zink entwickelten Wasserstoff, ebeuso unveränderlich bei längerer Einwirkung des an der positiven Electrode entwickelten Sauerstoffes, sowie unveränderlich bei Behandlung mit Chlorwasser. Nur in genügend concentrirten Alkalilösungen wird es so verändert, dass hernach Alkohol eine blaue Substanz daraus auföst, deren Lösung durch Ammoniak grün, durch Säuren gelb wird.

Erwärmt man das electrolytische Schwarz, so entwickeln sich Anilindämpfe; zugleich sublimirt ein violetter Farbstoff. Erwärmt man es bis zur Rothgluth in einer Verbrennungsröhre mit einem Gemisch von Aetzkalk und Aetznatron, so entweichen weisse Dämpfe, welche den Geruch des Anilins haben und Curcumapapier bräunen. Erwärmt man stärker, so entweicht Ammoniakgas. Ist die Lage des in der Röhre vor dem Gemisch befindlichen Natronkalks nicht lange genug, so erhält man zu gleicher Zeit ein violettes Sublimat, das sich in Alcohol mit violetter Farbe löst, welche Lösung durch Salzsäure grün, durch Alkalien hernach wieder violett und dann blau wird.

Erwärmt man das electrolytische Schwarz in geschlossenen Röhren auf mindestens 190° C. mit Anilin, Pseudotoluidin, Methylanilin, Methyldiphenylamin oder Nitrobenzol, so wird es angegriffen. Anilin wird dabei blauviolett, wobei sich wahrscheinlich das auch von Herrn Nietzki erhaltene triphenylirte Anilinschwarz bildet; Pseudotoluidin wird violettbraun, Methylanilin rothbraun, Methyldiphenylamin braun, Nitrobenzol braunroth. Jodaethyl greift dasselbe ebenfalls an. Behandelt man unter Druck das electrolytische Schwarz mit kochendem Alcohol, so färbt sich dieser dunkelviolett, welche Färbung durch Alkalien noch schöner, durch verdünnte Säuren nicht verändert wird.

Das electrolytische Schwarz löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf; und noch besser nimmt man rauchende Schwefelsäure, wie man es fast immer bei der Darstellung von Sulfosäuren zu thun pflegt. Man kann unter dem Microscope schon mit einem Stäubchen Anilinschwarz und mit einem Tröpfchen Schwefelsäure diese Reaction beobachten; das Schwarz nimmt bald eine grünliche Färbung an, welche durch einen Tropfen Aetzkalilösung wieder

sammetschwarz wird. Beim leisen Erwärmen löst sich das Schwarz in der Schwefelsäure ganz auf. Selbst auf mit Anilinschwarz gefärbtem Baumwollzeug kann man die grüne Reaction erkennen; nur löst sich auch die Baumwollfaser mit dem Schwarz in der Schwefelsäure auf. Die mit einer grösseren Menge Anilinschwarz erhaltene Lösung ist violett, blau oder grün, je nachdem die Säure mehr oder weniger energisch auf das Schwarz eingewirkt hat. Wird die violette, blaue oder grüne Lösung in Wasser gegossen, so entsteht ein grüner Niederschlag, während die Flüssigkeit nach ihrem Filtriren entweder farblos oder hie und da röthlich ist. Im letzteren Falle enthält sie einen rothen Körper, dessen alcoholische Lösung durch Ammoniak schön rosa wird und fluorescirend, ähnlich dem Naphtalinrosa. Der durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung des Anilinschwarz in Wasser erhaltene Niederschlag ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich, löst sich aber, wie wir bald sehen werden, in alkalischen Flüssigkeiten auf.

Bei der Elementaranalyse von Anilinschwarz, das ich mit Hilfe der Electrolyse aus einer wässerigen Lösung von chemisch reinem Anilinchlorhydrat erhalten und das ich durch Behandeln mit kochendem Wasser, kochendem Alcohol, Aether, Benzol, wieder kochendem Alcohol und nochmals mit kochendem Wasser gereinigt hatte, ergab sich folgende procentische Zusammensetzung des bei 110 ° getrockneten sammetschwarzen Pulvers: 71,366 % Kohlenstoff, 5,241 % Wasserstoff, 15,327 % Stickstoff und 8,941 % Chlor, was zu der empirischen Formel mich führte: $C^{24}\,H^{21}\,N^4\,Cl$ für das bei der Electrolyse von Anilinchlorhydrat am positiven Pole gewonnene Product.

Durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali verliert das Anilinschwarz ohne weitere Metamorphose $H\,Cl$ und verändert sich in eine schwarze metallisch glänzende Substanz mit dem Reflex der Anilinfarben, die Tetraminbase $C^{24}\,H^{20}\,N^4$, welche sich nicht sublimiren lässt, unlöslich in Wasser, Alcohol, Benzol und dessen Homologen ist und sich sonst wie das Product am positiven Pole verhält. Das aus Anilinchlorhydrat erhaltene Product ist somit $C^{24}\,H^{20}\,N^4 + H\,Cl$; das aus Anilinsulfat erhaltene wäre wohl, da die Base wie andere Polybasen der aromatischen Reihe am leichtesten monosaure Salze gibt: $2\,(C^{24}\,H^{20}\,N^4) + H^2\,SO^4$. Analysirt habe ich freilich letzteres Product noch nicht, glaube aber, dass zwischen der Base des Anilinschwarz aus Chlorhydrat und Sulfat kein Unterschied existirt.

Ich rede hier jedoch nur von jenen Producten, welche man erhält, wenn man die normalen Anilinsalze $C^6\,H^5\,.\,NH^2\,.\,H\,Cl$ und $(C^6\,H^5\,.\,NH^2)^2\,.\,H^2\,SO^4$ in Wasser löste und vor Durchleiten des Stromes höchstens mit Schwefelsäure ansäuerte. Bei grossem Ueberschuss von Salzsäure können ausser dem Anilinschwarz noch andere Producte entstehen.

Weinsteinsaures und oxalsaures Anilin geben höchstens einen braunen, von wenig Grün begleiteten Beschlag auf der positiven Electrode. Bei Anwendung des essigsauren Anilins erhält man an derselben Electrode eine schwarze, klebrige Substanz, welche zum Theile in der umgebenden Salzlösung beim Umrühren sich löst.

Hinsichtlich des Verhaltens des salpetersauren Anilins werde ich davon später reden.

Meine der Société Industrielle den 11. Mai 1876 vorgelegte Arbeit, welche auch meine analytischen Resultate enthielt, war bereits redigirt, als ich Nr. 8 des Jahrganges 1876 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin erhielt, worin, Seite 616, Nietzki die Resultate seiner Analyse des durch eine gewöhnliche chemische Methode bereiteten gut gereinigten Anilinschwarz publicirte. Er fand dieselbe procentische Zusammensetzung, leitete aber daraus die Formel $C^{18}\,H^{15}\,N^3\,.\,H\,Cl$ für das Chlorhydrat ab.

Nachdem ich die Elementaranalyse des electrolytischen Anilinschwarz ausgeführt und mir eine Ansicht über seine Molecularconstitution gebildet hatte, machte ich electrolytische Versuche mit bestimmten Mengen reinen Anilinchlorhydrats, indem ich so lange den galvanischen Strom durch ihre

wässerige Lösung hindurchgehen liess, als sich noch ein Niederschlag auf dem positiven Electrodenblech bildete. Nach tüchtigem Auskochen mit Wasser wurde derselbe getrocknet und gewogen, um die praktische Ausbeute an Anilinschwarz mit derjenigen zu vergleichen, welche theoretisch aus der von mir aufgestellten Molecularformel und der mit Hilfe derselben aufgestellten, die Bildung des Anilinschwarz aus dem Anilinsalze ausdrückenden Gleichung abgeleitet werden muss.

Diese Gleichung lautet:

$$4\ (C^6\ H^5\ .\ NH^2 + HCl) - 8\ H = (4\ (C^6\ H^4\ .\ NH) + H\ Cl) = (C^{24}\ H^{20}\ N^4 + H\ Cl).$$

Danach sollten 517,84 Gewichtstheile (= 4 Moleculargewichte) des Anilinchlorhydrats 400,46 Gewichtstheile (Moleculargewicht) des Anilinschwarz geben. Durch die Deshydrogenation des Anilinsalzes soll ein Gewichtsverlust von 22,667 Gewichtsprocenten stattfinden.

Nun war bei einem ersten Versuche der Gewichtsverlust 19,95 %, bei einem zweiten 18,25 %. Zwischen gefundenem und theoretisch berechnetem Verlust war also beim ersten Versuch eine Differenz von 2,717 % und beim zweiten von 4,417 %. Es kommt dies daher, dass sich neben dem Schwarz noch andere Deshydrogenationsproducte des Anilinsalzes bilden. Doch ist die Ausbeute an Anilinschwarz auf electrolytischem Wege eine ganz bedeutende, der theoretisch berechneten fast gleich kommende.

Ich hatte eine Reihe von Anilinschwarzsorten des Handels untersucht, welche alle neben dem schwarzen Farbstoffe noch andere Farbsubstanzen enthielten. Diese hatten sich entweder gleichzeitig neben dem Schwarz bei der durch Einwirkung eines Oxydationsmittels stattfindenden Deshydrogenation des Anilins gebildet, oder sie waren dem fertigen Schwarz absichtlich zugesetzt worden, was ich jedoch bezweifle. Eines der Schwarz zum Beispiele gab beim Behandeln mit Alcohol einen rosavioletten Auszug mit kupferglänzender Fluorescenz und hinterliess nach mehrmaliger Behandlung mit Alcohol das nun gereinigte Schwarz. Ein anderes Schwarz gab einen rothvioletten, ein drittes einen blauvioletten Auszug. Die Menge aber des nach Behandlung der verschiedenen Rohschwarz mit Alcohol ungelöst bleibenden eigentlichen Schwarz war verschieden gross. Das chemischreine Anilin liefert sowohl bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, als auch mit dem electrolytischen Sauerstoff die grösste Ausbeute an Schwarz. Das reine Anilin gibt auf electrolytischem Wege am positiven Pole, wie wir schon gesehen haben, ausser dem Schwarz nur eine sehr geringe Menge anderer gefärbter Producte, welche sich durch Behandlung schon mit kochendem Wasser und hernach noch mehr mit kochendem Alcohol daraus entfernen lassen. Durch Oxydation, das heisst Deshydrogenation eines chemischreinen Anilinsalzes kann sich neben Anilinschwarz noch Violanilin $C^{18}\ H^{15}\ N^3$ bilden, welches ja auch in der Fabrikation des Fuchsins oder Anilinroths als Nebenproduct entsteht; ferner das von Willm gefundene Anileïn $C^{18}\ H^{17}\ N^3\ O$. Enthält das Anilin noch Toluidin, so kann sich auch Mauvanilin $C^{19}\ H^{17}\ N^3$ bilden, welches auch bei der Fabrikation des Fuchsins entsteht und welches man durch Einwirkung gewisser oxydirender Agentien auf ein Gemisch von Anilin und Toluidin, worin erstere Base vorwiegt, erzeugen kann. Andere Deshydrogenationsproducte desselben Gemisches sind Rosanilin $C^{20}\ H^{19}\ N^3$, sowie Leucanilin $C^{20}\ H^{21}\ N^3$. Chrysotoluidin aber ist ein Product aus dem reinen Toluidin, mit der Formel $C^{21}\ H^{21}\ N^3$. Meine bis hieher aufgezählten Resultate (Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1876, Band 46, S. 133. — Bulletin spécial, 1876, S. 137. — Bulletin 1877, Band 47, S. 300—302. — Dingler's polytechnisches Journal 1876, Band 201, S. 75. — Comptes rendus de l'Académie des Siences de Paris 1876, Band 82, S. 331 uud S. 1392) lehren erstens die Darstellung des Anilinschwarz aus gewissen Salzen des chemisch reinen Anilins, mit Hilfe des auf sie einwirkenden electrolytischen Sauerstoffs, ohne Mitanwendung auch nur der leisesten Spur irgend eines Metalls; zweitens seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung; drittens eine Reihe von Metamorphosen desselben, bei welchen

zum Theil wieder neue Farbstoffe entstehen und welche beweisen, dass das Anilinschwarz selbst wieder als Ausgangspunkt für die Bereitung neuer Farbstoffe dienen kann.

Nun aber wünsche ich, ehe ich meine weiteren Resultate über electrolytisches Anilinschwarz beschreibe, diejenigen meines verehrten Collegen, Herrn Coquillion, über denselben Gegenstand aufzuzählen. In seiner ersten Note (siehe Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris 1875, Band 81, S. 408) zeigt Herr Coquillion, dass bei der Electrolyse einer concentrirten Lösung des Anilinsulfats, bei Anwendung von Platinelectroden, sich die positive Electrode durch eine violettlich blaue, an gewissen Stellen grünliche Haut färbt, dass sich nach 24 Stunden eine ziemlich fest anhaftende schwarze Masse ablagere, die nach Behandlung mit Aether und Alcohol und nach dem Trocknen eine amorphe schwarze Substanz mit grünlichem Reflex bilde unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, mit Schwefelsäure grünlich, mit Alkalien sammetschwarz werdend und durch nascirenden Wasserstoff unangreifbar. Er zeigte, dass auch Gasretortenkohle als Electroden dienen könne, dass salpetersaures Anilin ebenfalls einen schwarzen Niederschlag gebe, der mit Alkalien sammetartig, durch Schwefelsäure hingegen unter kastanienbrauner Färbung zersetzt werde, dass bei der Electrolyse des Chlorhydrats ein schwarzes klümpriges Product entstehe, dass wohl am positiven Pole ausser Sauerstoff noch Chlor auftrete, welches das Resultat complicire. Anilinacetat gab ihm eine schwarze klebrige Substanz, während eine concentrirte Lösung von weinsteinsaurem Anilin nicht die geringste Färbung am positiven Pole verursachte. Herr Coquillion schliesst aus seinen Versuchen: erstens, dass es möglich ist Anilinschwarz ohne Mithilfe eines Metalles zu erhalten, zweitens, dass sich die Anilinsalze verschieden gegenüber nascirendem Sauerstoff verhalten.

In seiner zweiten Note (comptes rendus 1876, Band 82, S. 228) theilte Herr Coquillion mit, dass selbst nach sorgfältigster Reinigung von jeder Spur von Metall der als Electroden dienenden Kohlenstäbe sich die positive Electrode mit Schwarz bedecke, während sich am negativen Pol nur Wasserstoffgas entwickle, dass blos das Chlorhydrat und Sulfat industriell Schwarz geben können, das am Ende von 24 Stunden den positiven Pol als teigige Masse umgebe, welche sich nach Waschen und Trocknen in concentrirter Schwefelsäure violettlich schwarz löse, welche Reaction Herr Coquillion als characteristisch auch für auf Stoff fixirtes Anilinschwarz empfiehlt; dass durch Zufügen von Wasser zu dieser Lösung des Schwarz sich als eine grünliche Masse niederschlage, welche durch Ammoniak oder Aetzkali wieder schwarz werde. Das arsensaure und phosphorsaure Anilin gaben ihm ebenfalls Schwarz, jedoch bei Anwendung von nur zwei Bunsen'schen Elementen nur langsam und schwer; die kleine nach 12 Stunden gebildete Menge löste sich in concentrirter Schwefelsäure violettlich roth, aus welcher Lösung durch Wasser grünliche Flocken ausgeschieden werden, während Herr Coquillion mit dem aus Anilin-nitrat und -acetat erhaltenen Schwarz diese Reaction mit Schwefelsäure nicht erhielt. Er empfiehlt zu diesen Electrolysen concentrirte Lösungen, höhere gleichförmige Temperatur und, wenn möglich, Verminderung des Drucks. Während ich bei meinen Versuchen mit Kohlenelectroden dieselben vor Anwendung nur mit kochender Salpetersäure gereinigt hatte, unterwarf sie Herr Coquillion nicht nur einer solchen Behandlung, sondern noch der Einwirkung des Chlorgases, um ganz sicher zu sein, dass ja keine Spur von Metall zurückgeblieben war. Wir beide haben jedenfalls auf electrolytischem Wege schlagend bewiesen, dass sich das Anilinschwarz auch ohne Mitanwendung von Metall bilden kann.

Zum Schlusse dieses Abschnittes will ich noch einer von mir anfgefundenen Metamorphose der Base des sowohl auf electrolytischem als auch auf gewöhnlichem chemischem Wege dargestellten Anilinschwarz gedenken.**)Nach Behandeln nämlich der Base mit geschmolzenem Kaliumbisulfat, wobei sich Schwefligsäure-

**) Siehe Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse 1877, Band 47, Seite 305; Dingl. polyt. Journ. 1877, Band 224, S. 446; Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris 1877, Band 84, S. 447.

und Stickstoffgas entwickeln, entsteht durch Auskochen der Masse mit Wasser ein leise gelblich gefärbter Auszug, während der in Wasser unlösliche Rückstand sich in der Wärme des Wasserbades in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Diese saure Lösung gibt, in Wasser gegossen, einen reichlichen schwarzen Niederschlag, während die Flüssigkeit rothviolett ist und durch Zusatz von Ammoniak fluorescirend wird. Aus dem Niederschlage zieht Alcohol einen rosarothen Farbstoff aus, welcher dieselbe Fluorescenz hat und, nach Herrn Prof. Charles Kopp's Untersuchungen dieselben spectralanalytischen Reactionen wie das Naphtalinrosa gibt, jedoch beim Färben von Seide sich verschieden von diesem verhält. Während das Naphtalinrosa sich in saurem Bade färbt, hat der neue Farbstoff ein alkalisches Bad nöthig.***)

Neben dem Rosafarbstoff bildet sich noch sehr wenig Violett. Ich betrachtete sofort die Umänderung des Schwarz in den Rosafarbstoff als einen Act der Deshydrogenation und sprach die Ueberzeugung aus, dass die Wirkung der Bisulfate und gewisser Sulfate auf verschiedene organische Körper eine viel grössere Anwendung als bis dahin zum Oxydiren oder Deshydrogeniren finden werden. Wenn man nach dem Behandeln der Base mit doppeltschwefelsaurem Kali die Masse mit kochendem Wasser und dann mit Alcohol, der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, behandelt, so färbt sich dieser hell violett. Behandelt man nachher den Rückstand mit kaustischer Kalilösung, so wird diese violettrosa, und der Rückstand gibt an Alcohol einen blauen Farbstoff ab. Wenn man, statt die Base auf beschriebene Weise zu behandeln, das Salz derselben, das heisst den Absatz, wie er sich am positiven Pole bildet, oder das Anilinschwarz des Handels verwendet, so bläht sich die Masse auf und es bildet sich neben schwefliger Säure ein mit blauer Flamme brennendes Gas. Ich erhielt mit dem Salze überhaupt nicht das gleiche Resultat wie mit der Base. Bei diesen Untersuchungen, welche ich bald wieder aufnehmen zu können hoffe, war ich durch Herrn Barrelet, Assistenten an der Schule für Chemie, unterstützt worden.

***) Siehe Bulletin Société Industrielle de Mulhouse 1877, Band 47, S. 315.

V.

Die Anilinschwarzküpe.*)

Wie ich bereits im letzten Abschnitte erwähnt habe, so löst sich die Base des auf elektrolytischem Wege an der positiven Elektrode oder auf sonstigem rein chemischem Wege erhaltenen Anilinschwarz in concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf. Schon in der Kälte findet beim Vermischen der fein gepulverten Base mit Schwefelsäure, wobei ich der rauchenden Schwefelsäure den Vorzug gebe, eine Reaction unter Wärmeentwicklung statt. Wenn das Gemisch nach dieser ersten Einwirkung auf dem Wasserbade erwärmt wird, so wird die Lösung, je nach der Heftigkeit der Reaction, entweder dunkelgrün oder, wie in den meisten von mir beobachteten Fällen, blauviolett. Wird alsdann die vollständig homogen gewordene Flüssigkeit in Wasser gegossen, so bildet sich ein grüner Niederschlag, während die Flüssigkeit nach ihrer Filtration, wenn die Base chemisch rein war, farblos, oder, wenn sie Spuren anderer Farbstoffbasen enthielt, höchstens schwach rothtviolettlich gefärbt ist. Nach dem Waschen des grünen Niederschlags mit Wasser, bis dieses keine saure Reaction mehr zeigt, sieht derselbe in dicker Masse schwarz aus; in dünner Schicht, so zum Beispiele nach dem Aufstreichen auf eine Fensterscheibe, hat er rein grüne Farbe.

Behandelt man den Niederschlag noch länger, namentlich in der Kochhitze, mit Wasser, so löst er sich in demselben zu einer grünen Flüssigkeit auf, welche weder die ungebeizte noch die gebeizte Baumwollfaser, wohl aber die Wolle und die Seide färbt, durch Ammoniak blau und beim Erwärmen blauviolett, durch Aetzalkalien ebenfalls blau und beim Erwärmen violett wird, worauf durch Neutralisation mit Salzsäure die ursprüngliche grüne Färbung wieder erscheint. Dieselbe grüne Lösung der Anilinschwarzsulfosäure wird durch die Hydrosulfite der Alkalimetalle, des Calciums oder des Zinks, sowie auch durch Zinkpulver, schneller durch Zink bei Anwesenheit von Säure, entfärbt, worauf durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure die grüne Färbung auf's Neue erscheint. Dieselbe grüne Flüssigkeit wird durch Natriumamalgam blauviolettlich und hernach langsam entfärbt, während Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Eisenvitriol und eine mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Natriumhyposulfits nicht auf sie einwirken. Die grüne wässerige Lösung der Anilinschwarzsulfosäure verhält sich ferner wie folgt: Durch die Hypochlorite der Alkalien wird sie in der Kälte zuerst blauviolett, dann immer mehr röthlichviolett, worauf sie durch schweflige Säure wiederum grün wird, um hernach

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse 1877, Band 47, Seite 293, sowie ebendaselbst Seiten 240, 241 und 98. — Dingler's polytechn. Journal 1877, Band 224, Seite 439. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris 1877, Band 84, Seite 447. —

durch Hypochlorit von Neuem violett zu werden. Beim Erwärmen mit Bichromatlösung gibt sie einen schwarzen Niederschlag. Ihre grüne Farbe wird durch Chlorwasser zuerst intensiver, alsdann blauviolett, blau, violett und zuletzt weinroth. Durch rothes Blutlaugensalz bei Zusatz von Alkali entsteht darin in der Wärme braune Färbung. Mit Kupfervitriol bildet sich ein grüner Niederschlag, welcher nach Waschen, Suspension in Wasser und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelkupfer und eine farblose Flüssigkeit gibt, welche durch Chlorwasser von Neuem zuerst grün, dann violett wird. Mit Barytwasser bildet sich ein grüner Niederschlag, während das Filtrat hellviolett bleibt. Bleiacetat fällt sie grün, Zinnchlorid dunkelgrün, welcher letztere Niederschlag durch Chlorwasser zuerst blau und dann violett wird und sich in Natronlauge blauviolett auflöst. Der durch Zinnchlorür entstehende grüne Niederschlag löst sich in Natronlösung gelbgrünlich auf.

Nach dieser Aufzählung der Reactionen der wässerigen Lösung der Sulfosäure der Anilinschwarzbase bemerke ich noch, dass, wenn die zur Behandlung der Base angewendete Schwefelsäure nicht genügend concentrirt oder ihre Einwirkung eine zu kurze war, der beim Eingiessen der sauren Lösung in Wasser entstehende grüne Niederschlag sich nach dem Auswaschen nicht in Wasser löst. Was uns aber am meisten interessirt, das ist die violettblaue Flüssigkeit, welche entsteht, wenn der grüne Niederschlag in der gerade nöthigen Menge Aetzalkalilösung aufgelöst wird. Diese violett-blaue Lösung wird durch Abstumpfen mit einer Säure wieder grün; nach und nach setzt sich feinsuspendirte grüne Sulfosäure wieder ab und die Flüssigkeit erscheint farblos. Durch Natriumhypochlorit wird sie in der Kälte immer mehr rothviolett, in der Wärme dunkelrothorange; durch einen Ueberschuss gelb. Rothes Blutlaugensalz macht sie in der Wärme gelbbraun; Brom und Chlorwasser machen sie zuerst blauviolett, dann rothviolett, endlich farblos; durch rauchende Salpetersäure wird sie zuerst grün, hernach, namentlich beim Erwärmen, farblos.

Dieselbe violett-blaue Lösung des alkalischen Sulfosalzes der Base des Anilinschwarz, sei dieses auf elektrolytischem oder auf irgend einem anderen Wege dargestellt worden, wird durch reducirende Stoffe, wie zum Beispiele durch Traubenzucker, hydroschweflige Säure und Hydrosulfite, metallisches Zink in Pulverform u. s. w. entfärbt und in eine Art von Küpe verwandelt. Behandelt man zum Beispiele die vorher noch mit etwas Aetzkali- oder Aetznatron versetzte violettblaue Lösung mit Traubenzucker, unter Erwärmen bis fast zum Kochen, so wird sie braungelb. An der Luft aber wird sie nachher wieder rasch violettblau. Ebenso gut gelingt die Umwandlung der alkalisch gemachten violettblauen Flüssigkeit mit dem von Schützenberger für den Indigo empfohlenen Reductionsmittel Calciumhydrosulfit, wodurch eine rein gelbe Küpe entsteht.

Wenn vegetabilische oder animalische Fasern, Baumwolle, Leinen, Seide und Wolle, mit einer solchen, auf die eine oder andere Weise erhaltenen, Küpe getränkt werden, so färben sie sich hernach an der Luft rasch blauviolett bis schwarz, je nach der Concentration der angewandten Küpe, werden aber hernach durch ein verdünntes Säurebad grün, um schliesslich durch Neutralisiren der Säure, zum Beispiele mit Ammoniak, die frühere blauviolette Färbung wieder anzunehmen.

Behandelt man die gefärbte Faser mit einem jener für Anilinschwarz empfohlenen oxydirenden heissen Bäder, sei es mit jener gemeinschaftlichen Lösung von chlorsaurem Kali und Kupfervitriol, mit oder ohne Zusatz von Salmiak, oder von chlorsaurem Kali und Kupferchlorid, oder von Kalibichromat in Verbindung mit etwas Säure, sei es mit jenem ausgezeichneten Mittel von Herrn Jeanmaire, welches aus einer mit etwas Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Eisenchlorid besteht, so verändert sich die Färbung, je nach ihrem Grade, in grau bis rein schwarz.

Wird das auf solche Weise erhaltene Schwarz mit kaltem Wasser gewaschen, so leidet es nicht, wohl aber bei längerer Behandlung mit kochen-

dem Wasser. Durch eine 10—15 Minuten dauernde Behandlung mit concentrirter kochender Seifenlösung wird dasselbe schwärzlichviolettgrau bis rein grau, während sich die Seifenlösung blauviolett färbt.

Beim Färben mit der besprochenen Anilinschwarzküpe muss ein Ueberschuss von Alkali vermieden werden.

Wie bekannt, können die Fasern nach verschiedenen Methoden durch Indigo blau gefärbt werden; so unter Anderem mit Hilfe einer jener zahlreichen Indigoküpen, welche ihren Namen von dem Gefässe, der Küpe oder Kufe, in welchem die Umwandlung des in Alkalien unlöslichen Indigblaus in darin lösliches Indigoweiss und das Eintauchen des Zeuges vorgenommen wird, erhalten haben. Ihre Bereitung beruht darauf, dass man den fein zertheilten, mit Wasser höchst fein gemahlenen Indigo, mit aus einer Verbindung eben freiwerdendem, sogenanntem nascirendem Wasserstoffe in Gegenwart von Alkalien oder caustischem Kalke, je nachdem in der Kälte oder in der Wärme behandelt. Wird hernach die Faser mit der auf solche Weise entstandenen Küpe getränkt, so verwandelt sich das in und auf der Faser in alkalischer Lösung befindliche Indigweiss, welches sich vom Indigblau nur durch ein Mehr von Wasserstoff unterscheidet, indem dieser durch den atmosphärischen Sauerstoff wegoxydirt, das heisst in Wasser übergeführt wird, von Neuem in Indigblau, welches auf der Faser ziemlich solid fixirt bleibt. Mit diesem Falle können wir aber den hier vorliegenden nicht vergleichen.

Nun löst sich aber das Indigblau auch in Schwefelsäure auf, und zwar in kalter concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung, bei längerer Einwirkung hingegen und beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Form einer Sulfosäure, indem an die Stelle von Wasserstoff, *H*, im Indigotin die Gruppe SO^3H tritt. Zuerst bildet sich blos eine Monosulfosäure, die sogenannte Phönicinschwefelsäure oder Indigpurpurschwefelsäure, indem nur ein einziges Atom Wasserstoff durch SO^3H ersetzt wird; bei weiterer Einwirkung aber ensteht die Indigblaudisulfosäure oder Coerulinschwefelsäure, deren Natronsalz als Indigkarmin, lösliches Indigblau, Sächsischblau in den Handel kommt, und in welcher zwei Atome Wasserstoff des Indigotins durch zwei Atomcomplexe SO^3H ersetzt sind. Die blaue Lösung dieser Disulfosäure wird bei der Einwirkung reducirender Stoffe durch Hinzutreten von zwei Wasserstoffatomen zu einem Molecüle der blauen Verbindung, also durch Entstehen von Indigweissdisulfosäure, farblos. Die farblose Flüssigkeit hingegen wird an der Luft, durch Oxydation oder vielmehr durch Deshydrogenation der weissen Disulfosäure, wieder rasch blau. In unserem Falle brauchen wir nur an die Stelle des Indigblaus das Anilinschwarz zu setzen.

Wir unterscheiden Indigblau $C^{16}\ H^{10}\ N^2\ O^2$,
Indigweiss $C^{16}\ H^{12}\ N^2\ O^2$,
Indigblaumonosulfosäure $C^{16}\ H^9\ (SO^3H)\ N^2\ O^2$,
Indigblaudisulfosäure $C^{16}\ H^8\ (SO^3H)^2\ N^2\ O^2$,
Indigweissdisulfosäure $C^{16}\ H^{10}\ (SO^3H)^2\ N^2\ O^2$.

Obgleich wir noch keine vollständige Einsicht in die Constitution des Anilinschwarz erlangt haben, so will ich doch einige mit den obigen correspondirende Formeln angeben, mit welchen ich nur die in Frage kommenden Erscheinungen so lange zu erklären suche, bis mich weitere Resultate eines Besseren belehrt haben werden.

Ich nehme an: Anilinschwarzbase $C^{24}\ H^{20}\ N^4$,
Anilinschwarzmonosulfosäure $C^{24}\ H^{19}\ (SO^3H)\ N^4$,
Anilinschwarzdisulfosäure $C^{24}\ H^{18}\ (SO^3H)^2 N^4$,
z. B. anilinschwarzdisulfosaures Kali $C^{24}\ H^{18}\ (SO^3Ka)^2 N^4$.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Anilinschwarzbase bildet sich zuerst die Mono- und hernach die Disulfosäure, welche durch Eingiessen der sauren Lösung in Wasser in Form jenes grünen Körpers niedergeschlagen wird, der sich nach Auswaschen mit violettblauer Farbe in Aetzkali- oder Aetznatronlösung als Kali- oder Natronsalz der Anilin-

schwarzdisulfosäure auflöst. Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf die grüne wässerige Lösung der freien Sulfosäure der Anilinschwarzbase verwandelt sie sich in die farblose Lösung der Sulfosäure der hydrogenirten Anilinschwarzbase, welche ich mit dem Namen der Anilinweissbase bezeichnet habe; bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die violettblaue Lösung des Kali- oder Natronsalzes wird diese ebenfalls durch Bildung des farblosen Salzes der Sulfosäure des Anilinweiss entfärbt. Während bei der Indigküpe das blaue Indigotin in seinem hydrogenirten Zustande als Indigweiss, aufgelöst in Alkali- oder Kalklösung, vorhanden ist und sich daraus durch Aufhängen der damit getränkten Stücke an die Luft das Indigoblau regenerirt, welches auf der Faser in unlöslichem Zustande fixirt bleibt, haben wir es hier blos mit hydrogenirten anilinschwarzsulfosauren Alkalien zu thun, womit getränkt die Fasern an der Luft eine blauviolette bis schwarzblauviolette Färbung annehmen. Immerhin ist die Reaction interessant und als eine erste Andeutung dafür zu betrachten, dass sich auch mit dem Anilinschwarz eine eigentliche Küpe wird herstellen lassen, ähnlich wie beim Indigo.

Weitere Versuche, welche ich unternommen hatte und mit welchen ich stets noch beschäftigt bin, zielen darauf hin, die Anilinschwarzbase als solche, ähnlich dem Indigotin, in Küpe überzuführen. Leider wurde bei allen bisherigen Versuchen die Anilinschwarzbase entweder gar nicht reducirt oder in tiefgreifender Weise verändert. Gelingt aber früher oder später das Gesuchte, dann wird die Anilinschwarzfärberei in eine neue, die bisherigen Methoden, wenn auch nicht übertreffende, so doch für gewisse Fälle dieselben mit Vortheil ersetzende Phase eingetreten sein. Dann wird man auch die Schwarzküpe der Indigküpe beifügen und mit derselben Indigmenge eine dunklere Nuance erzielen können. Man wird vielleicht auch zuerst mit Schwarzküpe grundiren und dann mit den Küpen anderer Farbstoffe ausfärben.

Schreibt man mit einer der von mir bis dahin erhaltenen unvollkommenen Anilinschwarzküpen auf Papier oder Gewebe, so sieht man die zuerst farblosen oder nur schwach gefärbten Buchstaben nach und nach sich färben, violettblau bis schwarz werden. Malt man damit auf Papier oder auf Zeug, so erhält man je nach der Zahl der Anstriche Färbungen vom hellen Grau bis zum sehr dunkeln glänzenden Schwarz. Durch Behandeln mit Hydrosulfitlösung wird die schwarze Schrift bräunlichgelb, geht aber durch Aussetzen an die Luft wieder in Violettblau und schliesslich in Schwarz über. Durch Calciumhypochlorit wird dieselbe schwarze Schrift zuerst rothviolett und schliesslich entfärbt, durch eine verdünnte Säure grün, durch Ammoniak wieder schwarz. Auf dieselbe Art gefärbtes Zeug wird durch eine Aetzkalilösung unter Zusatz von Traubenzucker entfärbt.

Diese meine bisherigen Resultate werde ich hoffentlich bald ergänzen können.

Nun aber möchte ich schliesslich der interessanten Versuche Erwähnung thun, welche Herr Prud'homme, angeregt durch meine Mittheilungen über die Anilinschwarzküpe, angestellt hat.*)

Indem Herr Prud'homme versuchte, das Sulfoderivat des Anilinschwarz direct darzustellen, behandelte er die trockenen Anilinsalze in Gegenwart von Schwefelsäure von 66° Baumé mit verschiedenen oxydirenden Agentien und erhielt so, nach tüchtigem Auswaschen der Producte, bräunliches bis grünliches Schwarz, das sich in alkalischer Lösung reduciren lässt. Tränkt man in dieser Küpe Baumwollzeug und setzt man dieses nachher der Einwirkung der Luft aus, so erhält man solide Nuancen vom Mode bis zum Grau. Beim Behandeln des Anilingraus von Coupier mit Schwefelsäure von 66° und Kaliumbichromat erhielt er analoge Farbstoffe. Herr Prud'homme erhielt mit verschiedenen oxydirenden Agentien verschiedene Resultate. Wirft man vorsichtig Cristalle von Anilinnitrat in Schwefelsäure von 66° Baumé, so

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse 1877, Seiten 312 und 488; Procès verbaux des séances du 14 mars et 9 mai 1877 du Comité de Chimie; 1877, Seite 604: Note sur le noir d'aniline par Mr. Prud'homme.

entsteht eine schwärzliche Flüssigkeit, welche mit vielem Wasser einen dunkelbraunen Niederschlag gibt, der in Alkalilösung löslich und darin reducirbar ist. Die alkalische Lösung färbt Baumwolle in Moden- oder braunen Farben, und zwar ganz solid. Mischt man aber innig Anilinsulfat und pulverförmiges Kalibichromat, befeuchtet man dieses Gemisch mit Schwefelsäure von 66° B. oder löst man in der Wärme Anilinsulfat in Schwefelsäure auf und wirft pulverförmiges Kalibichromat in diese Lösung, so erhält man, je nach den angewendeten Mengen und je nach der bei der Reaction sich entwickelnden Temperatur einen nach dem Auswaschen grünschwarzen bis braunschwarzen Körper, der sich in den Alkalien löst und beim Färben damit Nuancen vom Mode bis zum reinen Grau gibt.

Nach Herrn Prud'homme bilden sich bei den angegebenen Reactionen Sulfoderivate des Emeraldins, der verschiedenen Anilinschwarz und einer neuen braunen Substanz.

Beim directen Färben der Baumwolle mit den alkalischen Lösungen dieser Sulfoderivate erhält man helle Nuancen von Mode, Havane und Grau. Die Färberei mit diesen Sulfoderivaten ist nach Herrn Prud'homme analog jener mit den sogenannten „Sulfures organiques" erhaltenen. Fügt man zu ihrer alkalischen Lösung einen reducirenden Stoff, so erhält man nach Herrn Prud'homme mit der entstehenden Küpe keine besseren Färbresultate. Am besten ist es, nach der Angabe desselben Chemikers, wenn man die mit der reducirten oder nichtreducirten alkalischen Lösung imprägnirten Stoffe durch ein schwaches Säurebad zieht, welches das Alkali abstumpft und die Farbsubstanz, unlöslich unter diesen Umständen, niederschlägt, so dass sie sich auf der Faser fixirt. Als Herr Prud'homme vergleichsweise mit einem der schwarzbraunen Producte, das eine Mal mit seiner alkalischen, das andere Mal mit seiner reducirten Lösung färbte, erhielt er im letzteren Falle eine weniger braune, grauere Nuance wie im ersteren. Die Reduction scheint das überoxydirte Schwarzbraun zum eigentlichen Schwarz, einem niedereren Oxydationsgrade zu führen.

VI.

Ueber andere bei der Elektrolyse der Lösungen aromatischer Substanzen an der positiven Elektrode sich bildende Farbstoffe.

1. Im letzten Abschnitte habe ich von der Elektrolyse der wässerigen, neutralen oder sauren Lösungen der Salze des reinen Anilins, und zwar besonders des Chlorhydrats und des Sulfats gesprochen. Wir sahen, dass sich beim Durchgehen des galvanischen Stromes durch diese Lösungen sowohl in der Kälte wie in der Wärme an der positiven, zum Beispiele aus Platin bestehenden Elektrode zuerst ein grüner, dann ein blauvioletter, hernach ein dunkelviolettblauer, indig- oder kupferglänzender, immer stärker werdender Absatz bildet. Dieser im trockenen Zustande schwarze Körper ist die Verbindung der Anilinschwarzbase mit der in dem zur Elektrolyse angewandten Anilinsalze enthaltenen Säure. Kratzt man den Niederschlag ab, so sieht man deutlich zunächst der Elektrodenfläche den sie gleichsam anhauchenden grünen Anflug, welcher in innigstem Verhältnisse zu den darüber liegenden anders gefärbten Absätzen steht. Natürlich interessirte es mich zu erfahren, ob sich die Elektrolyse der Anilinsalze wohl so einrichten liesse, dass die Haupt- oder Gesammtmasse des Products aus jenem grünen Körper bestehen würde. Ich will kurz einige Versuche beschreiben. Ich leitete den Strom durch eine kalte, concentrirte Anilinchlorhydratlösung, indem ich mich dabei des in Fig. 4 Tafel I skizzirten Apparates bediente, welcher aus dem Glasgefässe *a* mit der positiven Platinelektrode *b*, sowie aus der darin stehenden mit derselben Lösung gefüllten porösen Thonzelle *c* mit der negativen Platinelektrode *d* bestand. Es bildete sich nach und nach auf der positiven Elektrode der indigblaue, darüber schwarze Niederschlag, zunächst dem Platin ein anfangs rein grüner, dann schwärzlich grüner Absatz. Am negativen Pole entstand ein fest am Bleche anhaftender eisengrauer Niederschlag, welcher an kochenden Alkohol einen braunen Körper abgab, dabei einen eisengrauen Rückstand hinterlassend. Die filtrirten Flüssigkeiten des Glasgefässes und der Thonzelle wurden zum zweiten Male elektrolysirt, wobei nun am positiven Pole ein nach Auskochen mit Wasser dunkelgrüner Niederschlag entstand. Auch bei der nach Filtration stattfindenden dritten Elektrolyse war der Niederschlag am positiven Pole grün. Dieser gab nach Auskochen mit Wasser an kochenden Alkohol eine bräunliche Substanz ab, sich dabei selbst in Schwarz verwandelnd. Bei einer nachfolgenden vierten Elektrolyse der beiden filtrirten Flüssigkeiten entstand am positiven Pole ein grünschwarzer Niederschlag, welcher nach Reinigung mit kochendem Wasser an kochenden Alkohol einen olivenbraunen, nachher an kochendes Benzol einen rothen Farbstoff abgab, sich selbst in Schwarz verwandelnd.

Bei einem 2. Versuche bediente ich mich des durch Skizze Fig. 10 Tafel III angedeuteten Apparats. Ein Glasgefäss *B* und die poröse Thonzelle *C.* waren mit derselben concentrirten wässrigen und neutralen Lösung des reinen Anilinsulfats gefüllt. Als Elektroden dienten die zwölf massiven Kohlencylinder *A*, welche sich mit Hilfe des sie tragenden messingenen Kreuzes *g h*, *e f* an dem am Stative *b*, *a* tiefer und höher stellbaren Arme *d c* in die Flüssigkeit einsenken oder daraus wieder emporheben liessen. In der Thonzelle befand sich die negative Kohlenelektrode *D.* Der Strom ging ununterbrochen 228 Stunden in der Kälte durch. Am positiven Pole bildete sich ein theils grüner, theils brauner, theils schwarzer, nach Trocknen und Mischen des Ganzen braun aussehender Niederschlag. Bei näherer Prüfung hatte sich gezeigt, dass der Niederschlag zunächst der Kohlen grün, darüber indigoblauglänzend und zu äusserst braunschwarz war. Bei einem zweiten Durchgehen des Stromes durch die filtrirten Flüssigkeiten entstand auf der positiven Elektrode ein dicker indigblau glänzender bis schwarzer Niederschlag, während die Flüssigkeit lebhaft rothviolett wurde. Nach einer dritten Elektrolyse war aber der Niederschlag am positiven Pole schön grün.

Bei einem dritten Versuche, bei welchem ich den galvanischen Strom durch eine heisse sehr concentrirte Lösung von Anilinchlorhydrat gehen liess, erhielt ich am positiven Pole einen fast rein grünen Niederschlag, welcher das fast reine Emeraldin zu sein schien und sich durch Behandeln mit Oxydationsmitteln in Schwarz verwandelte.*)

Weitere Versuche werden hoffentlich genügende Anhaltspunkte zur Reindarstellung des grünen Körpers verschaffen, dessen Elementaranalyse alsdann ausgeführt und dessen Formel aufgestellt werden wird.

2. Nun aber interessirt es uns zu erfahren, wie sich dieselben Salze des chemisch reinen Anilins verhalten, wenn sie weder in normaler noch in angesäuerter Lösung der Elementaranalyse unterworfen werden.

Als ich durch eine mit Ammoniak stark alkalisch gemachte Anilinchlorhydratlösung den Strom unter Erwärmen während $2^1/_2$ Stunden leitete, blieb die Flüssigkeit am negativen Pole vollständig klar und wurde nur leise gelblich, während am positiven Pole auf der Platinelektrode sich ein brauner Niederschlag bildete und die Flüssigkeit braunroth, unter Abscheidung eines braunen Oeles, wurde. Der braune Niederschlag gab an kochendes Wasser einen granatrothen Farbstoff ab. Bei genauer Untersuchung ergaben sich als Producte: Gelb in Spuren, Braun in sehr reichlicher, Roth und Blauviolett in erheblicher, Olivengrün und Anilinschwarz in geringer Menge.

Bei ununterbrochener 42stündiger Elektrolyse einer mit überschüssigem Anilin versetzten gemeinschaftlichen Lösung von Anilin und Ammoniakchlorhydrat, wobei nur während der Tageszeit erwärmt wurde, bildete sich auf dem positiven Platinbleche sofort ein rothbrauner, nach Beendigung des Versuches ein schwarzer klebriger, harziger Absatz, während die Flüssigkeit und das wässerige Dekokt des Niederschlages schön fuchsinroth waren. Am negativen Pole hatte sich kein Niederschlag gebildet und die Flüssigkeit war farblos. Die Producte an der positiven Elektrode waren: viel Braun, ziemlich viel Violett, etwas Roth, wenig Gelb und etwas Anilinschwarz. Als der Strom in der Wärme des Wasserbades durch eine mit Anilin und Ammoniak versetzte Lösung von Anilin-Sulfat oder -Chlorhydrat ging, bildete sich am positiven Pole ein geringer, in Alkohol braun löslicher Absatz, während die Flüssigkeit dunkelroth wurde und neben rothem Farbstoff noch violetten enthielt. Der Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit gab zuerst an Aether den rothen und hernach an Alkohol den violetten Farbstoff ab, welcher sich auch in Wasser löst und Seide violett färbt.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten mit überschüssigem Anilin versetzten Lösung von Anilinchlorhydrat unter Druck, in zugeschmolzener Röhre

*) Séance du Comité de Chimie de la Soc. Ind. de Mulhouse, 13. März 1878, Seite 41.

und in der Wärme, färbt sie sich stark roth und hinterlässt nach dem Verdampfen einen kirschrothen Rückstand, welcher seinen Farbstoff an Alkohol mit dunkelrother Farbe abgibt.

3. Wir prüfen nun das Verhalten der mit dem Anilin $C^6H^5.NH^2$ homologen Basen, welche durch Deshydrogenation ebenfalls zu Farbstoffen führen. Wir haben in erster Linie die drei Isomerieen des Toluidins $C^6H^4.NH^2.CH^3$, also des Monoamidotoluols, und zwar 1) das von Rosenstiehl entdeckte Orthotoluidin oder Pseudotoluidin, jene farblose, bei 200° C. siedende Flüssigkeit, welche selbst bei 20° unter Null noch nicht fest wird; 2) das von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Metatoluidin, ein farbloses, bei 197° C. siedendes Oel, welches bei 13° unter Null noch nicht fest wird; sowie 3) das 1845 von Muspratt und A. W. Hofmann zuerst dargestellte Paratoluidin, welches farblose, bei 45° C schmelzende blättrige Crystalle bildet. Alle drei führen durch Einwirkung oxydirender, das heisst Wasserstoff entziehender Agentien zu Farbstoffen. Schon 1859 patentirte E. Frank eine durch Einwirkung von wasserfreien Metallchloriden oder von Oxydationsmitteln auf Toluidin erhaltene rothe Farbe. Xylidin und Cumidin geben unter denselben Umständen ebenfalls rothe Farben, Xylidin freilich mit violettem Stich. Ich verweise auf die reichhaltige Farbstoffliteratur.*)

Bei der Elektrolyse, welche allein hier unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen darf, entstand bei Anwendung einer angesäuerten Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Orthotoluidin an der negativen Elektrode kein Niederschlag, während die Flüssigkeit und die als Conductor angewandte Seide höchstens gelbbräunlich gefärbt waren. Am positiven Pole aber zeigte sich auf dem Platinblech ein leichter grüner, daneben ein schmutzig violetter Absatz, auf dem Boden des Gefässes höchstens ein geringer, in Alkohol braun löslicher Niederschlag, dessen Schwefelsäurelösung in Wasser eine braune Fällung gab, während die als Conductor dienende Seide auf dieser positiven Elektrodenseite zum Theile graulich oder violettlich und die Flüssigkeit rothviolett waren. Letztere gab an Aether etwas braunen Farbstoff ab. Bei ihrer Concentration setzte sich zuerst ein in Alkohol blauviolett, dann ein in Alkohol rothviolett löslicher, bei weiterem Eindampfen ein in Alkohol rosaroth löslicher Farbstoff von metallischem Glanze und crystallinischem Aussehen ab. Die letzten Mutterlaugen waren roth und färbten Seide rosaroth, während mit den früheren rothviolette und blauviolette Nuancen erhalten wurden. Als elektrolytische Hauptproducte haben wir sonach einen violetten und einen rothen Farbstoff. Ersterer geht durch Behandlung mit oxydirenden Agentien, so zum Beispiele mit verdünnter Salpetersäure oder mit Permanganatlösung in roth über. Bekanntlich wird Orthotoluidin durch Chlorkalklösung plus Salzsäure roth violett, durch Schwefelsäure plus Salpetersäure blau, durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung in Form von Toluidinblau gefällt.

Metatoluidinsulfat zum Beispiele gab ebenfalls am positiven Pole einen braunen, einen rothen, einen violetten und ein wenig gelben Farbstoff.

Ganz anders verhält sich das Paratoluidin. Leitet man nämlich durch dessen salzsaure oder schwefelsaure Lösung den galvanischen Strom, so zeigt sich am negativen Pole selbst nach mehrtägiger Einwirkung desselben nur eine sehr schwache bräunlich gelbe Färbung, während am positiven Pole ein in Alkohol rothbraun löslicher harziger Absatz entsteht, welcher Seide und Wolle rothorange bis braun, mit Eiweiss mordancirte Baumwolle bistrebraun färbt. Neben dem braunen Hauptproduct entstand nur wenig roth und sehr wenig gelb. An der Luft erleiden die Salze des Paratoluidins eine analoge Veränderung, das heisst sie färben sich schnell bräunlich. Hinsichtlich des Xylidins, von welchem der Theorie nach nicht weniger als sechs Isomerien existiren, will ich hier lieber nicht reden, da wohl keines der mir bis dahin zur Disposition gestellten Muster eine besondere Isomerie desselben

*) Siehe unter anderen Werken auch: „Die Chemie des Steinkohlentheers von Dr. Gustav Schultz."

in ihrem reinen Zustande repräsentirte. Das Sulfat eines für die Bereitung rother Azofarbstoffe dienenden Xylidins des Handels gab beim Durchleiten des galvanischen Stroms durch seine wässrige Lösung einen braunen Farbstoff nebst Spuren von gelb.

4. Natürlich verhalten sich bei der Elektrolyse die Gemische der Salze des Anilins mit den Salzen der Toluidine ganz anders wie die vier Basen in ihrem isolirten, reinen Zustande, wie ja bekanntermassen die chemischen Agentien bei ihrer Einwirkung auf das reine Anilin, oder auf seine Gemische mit den Toluidinen, oder auf die eine oder andere Isomerie der letzteren Base zu verschiedenen Farbstoffen führen. Einige Beispiele mögen genügen.

Schweres, für die Fuchsinbereitung bestimmtes Anilin, welches eine reichliche Menge Toluidin enthält, wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Zu der Lösung wurde überschüssiges Ammoniak gesetzt. Durch die wässrige Lösung des nun vorhandenen Gemisches von Anilin- und Toluidinsulfat, von Ammoniaksulfat und freiem Ammoniak wurde während drei Stunden in der Kochhitze der Strom geleitet. Die Flüssigkeit an der negativen Elektrode blieb klar und farblos, das Platinblech war nachher noch vollständig blank. An der positiven Elektrode entstand ein brauner Absatz und die Flüssigkeit wurde gelbbraun. Bei näherer Prüfung zeigte sich als Hauptproduct Braun, als Nebenproducte Spur von Roth, Violett und Anilinschwarz.

Bei vierstündiger Elektrolyse in der Kochhitze einer ebensolchen, aber noch mit überschüssigem schwerem Anilinöl versetzten Lösung zeigte sich dasselbe negative Resultat an der negativen Elektrode, an der positiven aber Bildung von sehr viel Braun, viel Roth, etwas Gelb und Spur von Violett.

Bei zwei anderen elektrolytischen Operationen von mit Schwefelsäure und mit Salzsäure unvollständig gesättigtem Anilinöl für Bereitung von Roth, Aniline pour rouge, mit Zusatz von Ammoniak, färbte sich die Flüssigkeit an der positiven Elektrode roth. Bei deren Verdampfen hinterblieb ein rother Rückstand, welcher an Aether einen rothgelben, dann an Alkohol als Hauptproduct einen rothen und als Nebenproduct einen violetten Farbstoff abgab

5. Wir wenden uns zur Elektrolyse der Lösungen der Salze des Anilins und der Toluidine, sowie deren Gemische, in Gegenwart von salpetersaurem oder salpetrigsaurem oder chlorsaurem Kali.

Es gaben die mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Sulfate bei Anwesenheit je eines Moleküls Salpeter auf je ein Molekül der Base: das reine Anilin neben Schwarz hauptsächlich braun und gelb, daneben etwas roth und violett; das Orthotoluidin wenig Anilinschwarz, sehr viel braun und goldgelb, daneben roth, orange und violett; das Metatoluidin und das Paratoluidin braun und goldgelb, neben wenig Anilinschwarz (Emeraldin). Wendet man statt dem Sulfat das Nitrat des Anilins an, so erhält man neben sehr viel braun und gelb ziemlich viel orangeroth. Bei der Elektrolyse einer mit Salpeter versetzten Lösung von reinem Anilinnitrat wurde die Flüssigkeit an der positiven Elektrode roth und enthielt ausser dem violettlich rothen Farbstoff noch gelben und braunen, während im Niederschlage rothvioletter, blauer, brauner und schwarzer Farbstoff enthalten waren. Bei Behandlung einer wässrigen mit Salpeter versetzten Lösung des Nitrat von schwerem Anilinöl bildete sich kein Absatz, während sich die Flüssigkeit roth färbte und besonders violetten, rosarothen und goldgelben Farbstoff enthielt. Eine mit Salpeter versetzte gemeinschaftliche Lösung von je 1 Molekül Anilinchlorhydrat auf 2 Moleküle Orthotoluidinchlorhydrat gab bei Behandeln mit dem galvanischen Strome eine harzige Ausscheidung und eine rothe Färbung der Flüssigkeit, während die als Conductor dienende Seide nach Ausziehen des braunen Farbstoffs mit Alkohol noch schön violett gefärbt blieb. Aus der rothen Flüssigkeit zog Aether einen braungelben Farbstoff aus, während die Flüssigkeit granatroth blieb. Sie enthielt braungelb, goldgelb, violett und roth. Die in Wasser unlösliche harzige Masse färbte Aether rothbraungelb,

hernach Alkohol violett, während die ungelöst bleibende kleine Menge sich in concentrirter Schwefelsäure violett auflöste und dann mit Wasser eine violette Mischung gab. Im ätherischen Auszuge fanden sich ein rosarother und braungelber, ein brauner und ein violetter Farbstoff vor. Nach der Elektrolyse einer mit Salpeter versetzten wässrigen Lösung des Chlorhydrats von schwerem Anilin fanden sich in dem geringen Absatze gelbbrauner und violetter, in der rothen Flüssigkeit goldgelber, rothvioletter und rother Farbstoff vor.

Einen ähnlichen Einfluss wie salpetersaures Kali hat das Salpetrigsaure.

Bei Ausführung der Elektrolyse einer Lösung des salpetersauren schweren Anilinöls unter Zusatz von chlorsaurem Kali entstand an der positiven Elektrode eine granatrothe Flüssigkeit, welche nach Abgabe eines gelbbraunen Farbstoffs an Aether violettrosa blieb. Sie enthielt gelbbraunen und rothvioletten Farbstoff. Bei Anwendung einer mit chlorsaurem Kali versetzten wässerigen Lösung von reinem Anilinnitrat wurde die Flüssigkeit an der positiven Elektrode rothbraun, während sich ein Gemisch von rothbraunem, rosaviolettem, gelbbraunem und schwarzem Farbstoff (Anilinschwarz) ausschied. Eine mit Chlorat versetzte Lösung des salzsauren schweren Anilinöls wurde rosaviolett, während ein brauner und schwarzer Farbstoff abgeschieden wurden.

6. Sehen wir nun, wie sich das sogenannte Methylanilin verhält. Nach Perkin's Untersuchungen, 1856, über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Anilin und nach der Entdeckung G. William's, 1860, eines violetten Farbstoffs durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Amylanilin erhielt Ch. Lauth, 1861, auf analogem Wege aus Dimethylanilin ein schönes Violett. Die Methylaniline sind bekanntlich solche Derivate des Anilins, bei welchen die Wasserstoffatome in der Amidogruppe des Anilins durch Methylreste ersetzt sind. Das zur Fabrikation des Methylvioletts angewandte Methylanilin besteht wesentlich aus Dimethylanilin $C^6H^5.N(CH^3)^2$ und enthält nur wenig Monomethylanilin $C^6H^5.NH.CH^3$. Die beiden flüssigen und farblosen Basen geben durch Einwirkung von Oxydationsmitteln verschiedene Färbungen. So zum Beispiele macht Chlorkalklösung das Monoderivat zuerst violett und dann braun, das Diderivat nur schwach gelblich; Chromsäurelösung macht das Monoderivat zuerst gelb, dann schmutzig braun, schliesslich grün, das Diderivat gelbbraun und hernach blau. Jodsäure verändert das Monoderivat in grünlichblau, violett und braun, das Diderivat zuerst in schwächeres, dann in intensiveres Violett und schliesslich in braun; Salpeterschwefelsäure färbt das Monoderivat zuerst röthlichbraun, später grün, das Diderivat röthlichbraun; Kupferchlorid erzeugt aus Monomethylanilin eine geringe Menge eines röthlichvioletten Farbstoffs, während es das Dimethylanilin in Methylviolet umwandelt. Schon durch Einwirkung der Luft bei erhöhter Temperatur geht das chlorwasserstoffsaure Dimethylanilin in violetten Farbstoff über.

Als ich den galvanischen Strom in der Kälte oder in der Wärme auf die wässerigen Lösungen des salzsauren oder schwefelsauren Methylanilins einwirken liess, blieb die Flüssigkeit an der negativen Elektrode, wenn nämlich der Luftzutritt soviel wie möglich verhindert wurde, klar und farblos, oder wenigstens fast farblos. An der positiven Elektrode hingegen erhielt ich die folgenden Resultate: Bei einem ersten Versuche einen braunen, nach Behandeln mit kochendem Wasser grün werdenden Absatz, während die Flüssigkeit violett gefärbt war; bei einem zweiten Versuche sofort einen gelben, dann röthlichen, später grünen und blaugrünen Absatz, während die Flüssigkeit sich blau färbte. Bei einem dritten Versuche bedeckte sich die Elektrode mit gelbbraun, das in Wasser sich löste; auf dem Boden des Gefässes war ein blauer Absatz, welcher Alkohol zuerst blau, dann grün färbte; die Flüssigkeit war gelbbräunlich. Beim vierten Versuche zeigte sich auf der positiven Platinelektrode zuerst goldgelbe, alsdann grüne und violette Färbung, während die Flüssigkeit sehr dunkelviolet und die leitende Seide bläulich waren. Beim fünften Versuche erschien auf dem Platinbleche ein gelber und hernach ein grünlicher Absatz, auf dem Boden des Gefässes ein geringer, theilweise in Alkohol braun löslicher Niederschlag, während sich die Flüssigkeit bläute und sogar dunkelblau färbte.

7. Wir kennen auch die den Methylanilinen analog zusammengesetzten Aethylaniline, das Monoäthylanilin $C^6H^5.NH.C^2H^5$ und das Diäthylanilin $C^6H^5.N(C^2H^5)^2$, beide farblose ölige Flüssigkeiten, von welchen das erstere an der Luft, besonders wenn das Licht mit einwirkt, schnell gebräunt wird, was das letztere nicht thut. Gegenüber oxydirenden Agentien verhalten sich die beiden wie folgt:*)

	Mono-	Di-
	Aethylanilin werden	
durch Chromsäure:	gelb, grün, dann blau;	schmutzig grünlich.
„ Jodsäure:	violett;	blauviolett.
„ Chlorkalk:	schmutzig violett;	schmutzig violett.
„ Salpetersäure:	orange, grün;	lebhaft orange.

Beim dreistündigen Durchleiten des Stromes in der Wärme durch eine Lösung von Aethylanilinsulfat bildete sich an der positiven Elektrode ein brauner Absatz, der sich in Alkohol zum Theile löst; die Flüssigkeit war ebenfalls braun; diejenige an der negativen Elektrode war farblos. Im braunen Producte befanden sich neben dem Braun noch eine Spur Gelb und etwas Violett.

Beim einstündigen Durchleiten des Stromes durch eine kochende Lösung von salzsaurem Aethylanilin ward die Flüssigkeit an der positiven Elektrode goldgelb in dünnerer, bräulich gelb in dicker Schicht, während sich auf dem Boden des Gefässes ein dunkelbrauner in Alkohol grösstentheils löslicher Farbstoff abscheidete, in welchem neben dem Braun noch Violett und Gelb enthalten waren. Die Flüssigkeit vom negativen Pole sah klar und farblos aus. Als derselbe Strom durch eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von salzsaurem Aethylanilin in der Kälte durchgeleitet wurde, lief die positive Elektrode goldgelb an, während die Flüssigkeit zuerst gelb und dann violett wurde. Die Flüssigkeit der negativen Elektrode blieb farblos, die negative Platinelektrode selbst vollständig blank. Im Farbproducte waren goldgelb, braun und violett enthalten.

8. Ein anderes von mir geprüftes Chromogen ist das zuerst 1864 von A. W. Hofmann erhaltene crystallinische Diphenylamin oder Monophenylanilin $C^6H^5.NH.C^6H^5$, eine nur schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden. Base und Salze werden an der Luft, sowie durch die Einwirkung von Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln blau. Das reine Diphenylamin liefert dabei ein schwärzliches in's Violette spielendes, das mit Ditolylamin gemengte aber ein schönes reines Blau.

Die Lösungen der Diphenylaminsalze gaben bei meinen Versuchen am positiven Pole ein blaues, in Alkohol lösliches Product, die Lösungen der Salze der Gemische von Diphenyl- und Ditolylamin eine schönere reinblaue in Alkohol lösliche Farbsubstanz. So bildete sich zum Beispiele bei der Elektrolyse des salzsauren Diphenylamins auf der positiven Platinelektrode zuerst ein grüner und dann ein in Alkohol löslicher blauer Niederschlag, während die Flüssigkeit sehr hellblau und die als Conductor dienende Seide perlgrau wurden. Bei Anwendung von Diphenylaminsulfat wurde die Flüssigkeit violett, während sich ein blaues Product auf der positiven Platinelektrode absetzte.

Auch das ölige Methyldiphenylamin $(C^6H^5)^2N.CH^3$, welches, wie zuerst Bardy gezeigt hat, mit verschiedenen oxydirenden Agentien eine blaue oder violette Farbsubstanz liefert, erleidet auf elektrolytischem Wege eine nennenswerthe Umänderung. Wie bekannt, färbt es sich mit verdünnter Salpetersäure roth, während es durch andere Oxydationsmittel und durch höhere Chlorverbindungen beim Erwärmen damit in blaue oder violette Farbstoffe, auch unter Umständen in ein braunes Product von grosser Färbekraft verwandelt wird. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht daraus das in Form

*) Siehe Gustav Schultz's: „Chemie des Steinkohlentheers", Seite 214.

seiner Sulfosäuren als blauer Farbstoff verwendete Methyldiphenylaminblau, dessen Chlorhydrat ein sammtviolettes in Wasser unlösliches, in Alkohol blau lösliches Pulver darstellt.

Bei drei Versuchen zeigte sich mir Folgendes:

Beim ersten Versuche, wo durch eine mit Salzsäure angesäuerte und mit wenig Alkohol versetzte Lösung des salzsauren Methyldiphenylamins der Strom geleitet wurde, bildete sich am negativen Pole kein Absatz und blieben Flüssigkeit und die als Conductor dienenden Papierstreifbündel farblos, während sich an der positiven Elektrode das Platinblech augenblicklich violett und die Flüssigkeit grün färbten. Der Absatz auf der positiven Platinelektrode löste sich zum grössten Theile mit blauer Farbe in Alkohol auf; die Lösung des übrigen geringen schwarzen Theils in Schwefelsäure gab in Wasser gegossen einen grünen Niederschlag, ähnlich jenem beim Anilinschwarz beschriebenen.

Bei einem zweiten mit demselben Salze in wässeriger, mit Alkohol, aber nicht mit Salzsäure versetzter Lösung zeigte sich am negativen Pole keine Veränderung, während sich am positiven Pole eine grünliche Färbung der Flüssigkeit und ein Absatz bildeten. Letzterer gab an kochendes Wasser, leichter an Alkohol den blauen Farbstoff ab, unter Zurücklassen von sehr wenig grün.

Bei einem dritten Versuche mit der Lösung des schwefelsauren Salzes bei Ueberschuss der Base und bei Ammoniakzusatz zeigte sich am negativen Pole keine Veränderung, am positiven aber rothviolette Färbung der Flüssigkeit, sowie ein festes Product, welches nach vorherigem Auswaschen mit kochendem Wasser sich in Alkohol theilweise blauviolett löste.

Somit führt die Elektrolyse der Lösung der Methyldiphenylaminsalze zu einem blauen Farbstoffe, neben welchem sich etwas violett, wenig grün und schwarz bilden.

9. Betrachten wir nun das Verhalten des schon 1834 von Runge im Steinkohlentheer entdeckten, erst aber 1840 von Laurent im reinen Zustande dargestellten Phenols oder Monooxybenzols $C^6H^5.OH$, jenes in langen farblosen eigenthümlich riechenden Prismen crystallisirenden Körpers, von welchem durch einige Tropfen Wasser schon eine ziemlich grosse Menge verflüssigt werden kann. Schon in höchst geringer Menge lässt sich das Phenol in seiner wässerigen Lösung durch gewisse Farbreactionen nachweisen, nämlich durch die blaue Färbung durch Ammoniak und Chlorkalk, durch die violette mit Eisenchlorid, durch die gelbe mit Salpetersäure, durch die braune mit Kaliumbichromat, sowie durch die purpurrothe, welche sie einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahne ertheilt. Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird das Phenol schliesslich in Trinitrophenol oder Pikrinsäure, jenen gelben Farbstoff mit grünlichem Reflexe, welchen wir als den am frühesten bekannt gewordenen künstlichen organischen Farbstoff zu betrachten haben, umgewandelt. Er trägt die chemische Formel $C^6H^2(NO^2)^3OH$. Auch Azofarbstoffe werden aus Phenol fabricirt, sowie nach Kolbe's Entdeckung die Salicylsäure. Als Carbolsäure kennt die ganze Welt, wo überhaupt Hygiene zu Hause ist, den uns interessirenden Körper als eine Perle unter den antiseptischen Mitteln, welche zur Desinfection Verwendung gefunden haben.

Wenn wir uns nun nach dem elektrolytischen Verhalten des Phenols umsehen, so leiten wir zuerst den Strom durch die kalte oder erwärmte wässerige Lösung desselben. Wir erhalten am negativen Pole keine sichtbare Veränderung. Am positiven Pole aber färbt sich die Flüssigkeit braungelb bis braunroth und auf der Elektrode selbst lagert sich ein braungelber bis braunrother, in Alkohol löslicher Farbstoff ab, bei dessen genauer Prüfung wir neben viel Braun noch Orangeroth und eine Spur von Gelb unterscheiden.

Anders verhält sich das Gemisch einer Phenollösung mit Ammoniak. Während eines Aufenthaltes in Montreux 1884 hatte mir Herr Apotheker

Schmitt dort seine Beobachtungen über das Verhalten einer Mischung von Phenol und Ammoniak an der Luft mitgetheilt.*) Ich wiederholte den Versuch und liess während zehn Tagen ein Gemisch von Ammoniak mit Phenollösung an der freien Luft stehen, indem ich von Zeit zu Zeit durcheinander rührte und neues Ammoniak zugoss. Das überschüssige unter der wässerigen Schicht befindliche Phenol färbte sich violett.

Als ich durch dasselbe Gemisch während $^5/_4$ Stunden den galvanischen Strom in der Kälte leitete, färbte sich die Flüssigkeit blau und ebenso das überschüssige Phenol. Hernach wurde die Flüssigkeit grün und das Phenol wie verharzt. Es enthielt blauen, braunen und rothen Farbstoff, nebst Spuren von Violett und Gelb. Beim Durchleiten des Stromes in der Kochhitze während $^7/_4$ Stunden zeigte sich am positiven Pole eine dunkelbraune theerigölige Ausscheidung, untermischt mit vielen einzelnen um sich selbst gerollten dunkelbraunen Blättchen. Es hatten sich brauner und blauvioletter Farbstoff nebst Spuren von Gelb gebildet.

Zweistündiges Durchleiten des Stromes durch eine kochende Mischung von Phenol- und Salmiaklösung veränderte dieselbe am negativen Pole nicht. An der positiven Elektrode wurde die Flüssigkeit goldgelb; die darunter liegende ölige Masse war dunkelbraun. Es hatten sich sehr wenig blauviolett, eine Spur von Gelb, daneben sehr viel goldgelber und brauner Farbstoff gebildet. Eine zweistündige Elektrolyse eines kochenden Gemisches von Phenol- und Aetzkalilösung ergab an der positiven Elektrode einen braunen Absatz und eine gelbbraune Färbung der Flüssigkeit, während an der negativen Elektrode nicht die geringste Ausscheidung, aber eine grüne Färbung der Flüssigkeit sich zeigte. Die Farbproducte waren gelbbraun, goldgelb und Spur von Roth.

Der während zwei Stunden auf eine kochende Mischung von Phenol- und Kaliumsulfatlösung wirkende galvanische Strom verursachte an der positiven Elektrode schöne goldgelbe Färbung nebst einer sehr geringen Ausscheidung. Die Farbproducte waren: Goldgelb bis Braungelb, sehr wenig Violett und viel Braun. Schliesslich sei noch der zweistündigen Wirkung des Stromes auf eine kochende Mischung von Phenol- und Salpeterlösung Erwähnung gethan, wobei sich die Flüssigkeit an der positiven Elektrode in dünner Schicht goldgelb färbte und eine zähe bräunlich orangegelbe Masse an dem Elektrodenblech klebte. Es hatten sich orangegelb, röthliches Braun, sowie gelb gebildet. Am negativen Pole war die Flüssigkeit grün.

Die beiden dem Phenol analog constituirten Naphtolisomerien $C^{10}H^7.OH$ charakterisiren sich bekanntlich ebenfalls durch eine Reihe von Farbreactionen und sind der Ausgangspunkt für verschiedene Farbstoffe. Die vorläufig mit einem mir zur Disposition stehenden Naphtol angestellten Elektrolysen ergaben bei einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung desselben als Hauptproduct einen goldgelben, grün fluorescirenden und einen braunen, sowie sehr wenig rothen Farbstoff, während bei Zusatz von Salpeter ein braunes Product gebildet wurde. Wieder andere Resultate erhält man bei Zusatz von viel Salzsäure, Chlorüren, Chloraten u. s. w. Darüber werde ich einlässlichere Versuche anstellen.

10. Auch dem Naphtylamin $C^{10}H^7.NH^2$ hatte ich meine Aufmerksamkeit geschenkt. Während Piria bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf α Naphtylamin einen blauen Farbstoff mit Namen Naphtameïn erhalten hatte, zeigten Perkin, Scheurer-Kestner, P. Richard und Wildes, dass oxydirende oder deshydrogenirende Körper, wie zum Beispiele Zinnchlorid, Salpetersäure, Arsensäure, Kalipermanganat u. s. w. das Naphtylamin je nach der Temperatur und je nach den Verhältnissen in violetröthliche oder blauviolette Farbstoffe umwandeln.

*) Zeitschrift für Chemie von Hübner. Jahrgang VIII neue Folge. Band I, Heft 23.

Nun erhielt ich beim Behandeln der neutralen oder sauren Lösungen der Naphtylaminsalze mit dem galvanischen Strome, schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, als Hauptproduct violetten Farbstoff, daneben geringe Mengen oder blosse Spuren von braun, gelb und roth. Bei einer Operation zum Beispiele zeigten weder Flüssigkeit noch Platinblech an dem negativen Pole die geringste Färbung. Am positiven Pole färbte sich die Flüssigkeit gelb und die Elektrode bedeckte sich mit bräunlichviolettem Absatz, welcher nach dem Trocknen an Benzol einen rothbraunen Farbstoff unter Hinterlassen eines braunen abgab. Der Verdampfungsrückstand des Benzolauszugs färbte kochendes Wasser nur sehr leicht rothgelblich, hernach eine erste Alcoholportion rothbraun, eine zweite violett. Der Verdampfungsrückstand des zweiten Alcoholauszugs gab an Aether einen röthlichen, hernach an Alcohol einen violetten Farbstoff ab, welcher sich in Essigsäure rothviolett, in Schwefelsäure schmutzig grün löst, welche letztere Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser violettroth wird.

11. Ich hatte schon in meinen ersten Publicationen darauf aufmerksam gemacht, dass man durch Zusatz von noch anderen Elektrolyten oder von auf secundäre Weise zersetzbaren Stoffen zu der Lösung des Hauptelektrolyten zu Substitutionen in den entweder schon vorhanden gewesenen oder in den erst durch die Elektrolyse auf secundäre Weise sich bildenden Farbstoffen gelangen könne, zu welchen man sonst nur gelangt, wenn man auf die durch eine erste chemische Operation erhaltenen Farbstoffe durch einen nachfolgenden zweiten chemischen Prozess einwirkt.

Bekanntlich hatte A. W. Hofmann durch Erhitzen von Rosanilin oder Rosanilinsalz mit der Jod- oder Bromverbindung eines Alcoholradicals, zum Beispiele mit Jodaethyl oder Jodmethyl, bei Gegenwart von starkem Alcohol oder Holzgeist auf 100° in geschlossenen Gefässen während mehreren Stunden, Derivate des Rosanilins erhalten, in welchen bis drei Wasserstoffatome durch bis drei Atome eines Alcoholradikalcomplexes ersetzt sind. Der unter dem Namen Hofmann's Violett in den Handel gebrachte Farbstoff war Anfangs vorzugsweise ein Aethyl-, später ein Methylderivat der Rosaniline. Schon Emil Kopp hatte 1861 gefunden, dass, je mehr Wasserstoffatome im Rosanilin durch Alcoholradikal vertreten sind, der Farbstoff eine um so stärker blauviolette Farbe annimmt.

Als ich nun eine wässerige, mit Methylalcohol, verdünnter Schwefelsäure und etwas Jodkaliumlösung versetzte Lösung von Fuchsin, also von Rosanilinsalz während längerer Zeit, das heisst während 144 aufeinanderfolgenden Stunden, und zwar während der Nacht in der Kälte, während der meisten Tagesstunden in der Kochhitze mit einem galvanischen Strome behandelt hatte, wurde die rothe Flüssigkeit an der negativen Elektrode immer blässer und gelblicher, während sich an der positiven Elektrode die rothe Färbung der Flüssigkeit in bräunliches Violett unter Bildung eines violetten Absatzes veränderte. Die durch Schütteln mit Aether vom aufgelösten Jod befreite Flüssigkeit war nun rein violett und schied nach Verdunsten des Aethers und nach weiterer Concentration den rothvioletten Farbstoff unter Gelbwerden ab. Dieser, sowie der schon während der Elektrolyse abgeschiedene Farbstoff, lösten sich in kaltem Alcohol mit prächtig violetter Farbe auf. Bei einem ohne Anwendung des Stromes während ebenso langer Zeit, bei gleichen Mischungsverhältnissen der verschiedenen Stoffe und bei derselben Temperatur angestellten Gegenversuche, hatte sich nur ein höchst geringer Theil des Rosanilins in violett verwandelt.

Für diesen Abschnitt begnüge ich mich damit, den verehrten Lesern die im Obigen mitgetheilten, an der positiven Elektrode stattfindenden Farbreactionen kurz beschrieben zu haben, indem ich hinsichtlich der bei Seite

gelassenen Einzelnheiten auf die darüber bereits gemachten Publicationen†) sowie auf später erst in Fachzeitschriften zu veröffentlichenden einlässlicheren Mittheilungen verweise. In einem späteren Kapitel werde ich Veranlassung haben, noch weitere auf die positive Elektrode bezügliche Beispiele folgen zu lassen.

Verschiedene elektrolytisch dargestellte Farbstoffe hatte ich zum ersten Male an der zu Ehren des 50jährigen Jubiläums der Gründung der Société Industrielle stattgefundenen und den 11. Mai 1876 begonnenen Ausstellung aufgestellt, und zwar konnte ich sie zu meiner Freude umgeben mit über hundert Präparaten, welche unter meiner und des damaligen ersten Assistenten an der Chemieschule, Herrn Heinrich Schmid's Leitung von den Herren Schülern hergestellt worden waren. Auf demselben Tische figurirten auch einige sehr interessante Präparate des für die Wissenschaft stets so hoch begeisterten Altmeisters der Textilindustrie, des Herrn Camille Koechlin, welcher uns damit aus freiem Antriebe beehrte. Die Wand aber hinter dem Tische war bis zur Decke hinauf mit etwa zweihundert von Herrn Prof. Charles Kopp in Farben ausgeführten spektralanalytischen Bildern von Farbstoffen geschmückt, welche sich auf die damals von uns beiden, von dem einen als Physiker, von dem anderen als Chemiker gemachten Studien bezogen*)

Später, an der internationalen Ausstellung für Elektricität in Paris im Jahre 1881, hatte ich 71 verschiedene elektrochemische Farbstoffpräparate und 36 mit den auf elektrolytischem Wege dargestellten Farbstoffen gefärbte Seiden- und Baumwollmuster ausgestellt.**)

Dieselben legte ich im folgenden Jahre der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Frankfurt a/M. auf Einladung deren geehrten Vorstandes in ihrer Sitzung vom 9. Januar 1882 vor, indem meine schriftlichen Mittheilungen durch die Güte des Herrn Hofrath Dr. Th. Stein zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht wurden.***)

Eine Anzahl fester und gelöster elektrochemischer Farbproducte hatte ich die Ehre meinem verehrten englischen Collegen, Herrn Prof. J. J. Hummel in Leeds, zur Vorweisung bei Anlass seiner Vorträge über die von mir gefundenen Resultate: „The Production and Fixing of Colouring Matters by means of Electricity“ vor dem Priestley Club in Leeds und der Society of Chemical Industry in Manchester nebst einem die gleichzeitige Bildung und Fixation der Farbstoffe auf den Geweben veranschaulichenden Album, worüber ich bei späterem Anlasse reden werde, zur Disposition zu stellen.****)

---

†) Bulletin de la Société Ind. de Mulhouse 1876, Band 46, Seiten 142—158. — Comptes rendus de l'Académie de Paris 1876, Band 82. — Dingler's Polytechnisches Journal 1877, Band 223, Seiten 317 und 634. Dito 1877, Band 224, Seite 92. — Elektrotechnisches Jahrbuch der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Frankfurt a/M. 1883, Seiten 8—9 und Anhang 7 Seiten 111—113.

*) Extrabroschüre der Ecole de Chimie: „Exposition de l'Ecole supérieure de Chimie à l'occasion de la Célébration du cinquantième Anniversaire de la Fondation de la Société Industrielle de Mulhouse Jeudi 11 mai 1876. Autogr. G. Braun. — Bulletin spécial publié à l'occasion du 50me Anniversaire de la Fondation de la Société Industrielle de Mulhouse célébré le 11 Mai 1876 und Annexes Seiten 38—41: Rapport sur l'Exposition des toiles teintes et imprimées et des produits chimiques, rédigé, au nom d'une commission spéciale, par Mr. Théodore Schneider.

**) Meine bei diesem Anlasse publicirte Schrift: „Premiers résultats des études sur la Formation des matières colorantes par voie électrochimique“ Mulhouse 1881.

***) Elektrotechnisches Jahrbuch. Mittheilungen aus dem Gebiete der angewandten Elektricitätslehre, herausgegeben von der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Frankfurt a/M. 1883.

****) Journal of the Society of Chemical Industry May 29, 1885, Nr. 5, Vol. IV, pag. 306.

Hinsichtlich der Art und Weise, wie man die bei der Elektrolyse nebeneinander gebildeten einzelnen Farbstoffe, also die gefärbten elektrolytischen Haupt- nnd Nebenproducte in ihren Gemischen erkennen, ja selbst ihre relativen Mengen annähernd abschätzen kann, darüber werde ich in einem besonderen und zwar in dem nächsten Capitel reden.

In diesem Abschnitte bleibt mir nur noch übrig, die bisher im Texte noch nicht beschriebenen Apparate auf den Tafeln I bis VII zu beschreiben. Es sind ausschliesslich zu in kleinerem Massstabe auszuführenden Versuchen im Laboratorium, also auch zu Vorlesungsexperimenten bestimmte Apparate. Ueber grössere Apparate für praktische Zwecke werde ich in einem späteren Capitel einiges sagen.

Die auf den sieben Tafeln skizzirten Apparate mögen wohl für die gewöhnlichen Versuche genügen, welche man in der Absicht anstellt, zu ermitteln, wie sich die Lösung dieses oder jenes Körpers oder Gemisches von Körpern beim Durchleiten des galvanischen Stromes verhält, auch um kleinere Mengen der Farbstoffe darzustellen. Wer sich über die bei streng wissenschaftlichen Forschungen gebräuchlichen Elektrolysenapparate erkundigen will verweise ich auf das schon citirte Werk von G. Wiedemann.

Figuren 1 und 4 auf Tafel I, sowie Figur 10 auf Tafel III, sind im Texte bereits beschrieben worden. Von Figur 7 auf Tafel II werde ich im VIII. Abschnitte zu reden haben.

Apparat Figur 2 Tafel I besteht aus zwei, mit der Lösung der Elektrolyten gefüllten, Glaströgen *c* und *d*, in deren einen die positive Elektrode *a*, in deren anderen die negative *b* eintaucht. Die Elektrodenbleche können je nach der Natur der Flüssigkeit und der auftretenden Educte und Producte aus diesem oder jenem Metalle bestehen, auch durch wohl gereinigte Kohlenplatten ersetzt sein. Zu meinen bisherigen Versuchen bediente ich mich fast ausschliesslich des Platins, hie und da auch der Kohle. Der Strom aber wird hier von einer Flüssigkeitshälfte zur anderen mit Hilfe des Conduktors *e* geleitet, welcher aus einer, ausserhalb der Flüssigkeit mit Pergamentpapier überdeckten, Filtrirpapierlage oder aus einer Lage von Baumwollzeug zum Beispiele oder auch aus Asbestpapier besteht, welchem letzteren jedoch die anderen Stoffe vorzuziehen sind.

Bei Apparat Figur 3 Tafel I enthält das gläserne Hauptgefäss die positive Elektrode *a*, welche durch einen durch den Kautschuk- oder Korkpfropf *c* gehenden Platindraht mit dem positiven Pole der galvanischen Batterie verbunden ist; eine durch denselben Pfropf hindurchgehende Glasröhre dient zum Ableiten und Auffangen der bei der Elektrolyse an dieser Elektrode entweichenden und etwa untersucht werden sollenden Gase. In die Flüssigkeit im engeren Theile *b* taucht blos der als negative Elektrode dienende Platindraht. Zur möglichsten Trennung der an den beiden Elektroden auftretenden Producte findet sich im engen Röhrentheile *d* sei es Glaswolle, sei es Asbest, sei es auch blos etwas Baumwolle.

Bei Apparat Figur 5 Tafel I bestehen die beiden Elektroden zur Vergrösserung ihrer Oberfläche aus aufgerollten Blechen, von Platin zum Beispiele, von denen das in die Flüssigkeit des Glasgefässes *a* getauchte, mit dem aus der Flüssigkeit herausragenden bandförmigen Platinansatze *b* versehene, die Hauptelektrode, somit bei obigen Versuchen die positive Elektrode bildet, während das bis auf den Boden des mit derselben Flüssigkeit gefüllten Thoncylinders *c* reichende Blech *d* die Nebenelektrode, also bei den bisherigen Versuchen die negative Elektrode bildet.

Bei dem über einem Gasbrenner stehenden Apparat Fig. 6 Tafel I ruht die mit dem Elektrolyten gefüllte, als Hauptelektrode dienende, Platinschale *a* in dem Kieselguhrbade, womit die eiserne Schale *c* gefüllt ist. Die Nebenelektrode *b* taucht nur eben ein wenig in die Eelektrolytenlösung ein.

Die U förmige dreimal ausgebauchte, die Flüssigkeit enthaltende Glasröhre *a* Fig. 8 Tafel II enthält die beiden Platinstreifen *b* und *c*, von denen

der eine die positive, der andere die negative Elektrode bildet; ferners befindet sich in der Kugel *d* zur möglichsten Trennung der beiden Elektrodenabtheilungen Glaswolle oder Baumwolle oder Asbest.

Apparat Fig. 9a und 9b Tafel II besteht aus dem Kupfer- oder Platinkessel *a*, welcher entweder im erwärmten Kieselguhrbade oder auf einer erwärmten Asbestcartonplatte steht. Darin befindet sich, auf dem Boden desselben stehend, der Thoncylinder *b*, welcher mit derselben zu elektrolysirenden Flüssigkeit wie der Metallkessel gefüllt ist und in welchen bis auf den Boden der unten offene Platincylinder *c* eintaucht. Zum beständigen Durcheinandermischen der Flüssigkeit an der Hauptelektrode kann die aus demselben Metalle wie der Kessel *a* bestehende und ähnlich wie die auf Tafel IV Figur 11b *D* gerippte Rührvorrichtung *d* dienen, welche, mit Hilfe des in den zum Halten dienenden Kork *f* eingeschobenen Haken *e*, der an dem den gerippten Platincylinder zu grösserer Solidität umschliessenden Platinbande angenietet ist, sei es im Kreise um die Achse oder auf- und niederbewegt werden kann. Damit die Flüssigkeit sich besser mische, befinden sich in dem in die Flüssigkeit eintauchenden unteren Theile der Rührvorrichtung eine grosse Zahl von Löchern, wie das auch beim Apparate Tafel IV Figur 11a zu sehen ist. Für die bisher besprochenen Zwecke dient der Kessel *a* als positive und der in der Thonzelle steckende Platincylinder als negative Elektrode. Für die Bereitung zum Beispiele der Indigoküpe, welche ich in einem folgenden Capitel beschreiben werde, wird dann das umgekehrte der Fall sein, wie es auch schon bei den Figuren 9a und 9b angezeichnet ist. Für die Bereitung der Indigküpe oder für andere elektrolytische Operationen, wo das Kupfer nicht angegriffen wird, wendete ich einen kupfernen Kessel als die eine Elektrode an, demnach bei der Darstellung der Indigküpe als die negative Elektrode, wo dann ein Kohlencylinder oder ein Platinblech zur positiven Elektrode verwendet werden können.

Für kleinere Operationen oder in Fällen, wo ein edles Metall zur Elektrode verwendet werden muss, bediene ich mich des auf Tafel IV in den Figuren 11a und 11b und auf Tafel V in Figur 12 in natürlicher Grösse veranschaulichten Platinkesselapparates. Ein massiver auf einer erwärmten Asbestcartonplatte oder im erwärmten Kieselguhrbade stehender Platinkessel *A* mit den beiden starken breiten Platinlappen *C* als Fortsetzung, mit welchen durch Klemmschrauben die zu dem einen Pole der Batterie führenden Drähte verbunden sind, enthält, sowie auch die Thonzelle *F*, die der Elektrolyse zu unterwerfende Flüssigkeit. An seinem oberen Ende ist derselbe zur Verstärkung noch mit dem starken Platinband *B* umspannt. In demselben steht, entweder direct auf dem Boden oder, bei einer zu geringen Menge der zur Disposition stehenden Flüssigkeit, auf dem Platindreifusse *H*, welcher somit die Oberfläche der durch den Kessel vertretenen Elektrode noch vermehrt, der Thoncylinder *F*, in welchen bis auf den Boden der unten offene Platincylinder *G* als zweite Elektrode eintaucht. Zwischen Thoncylinder *F* und Platinkessel *A* lässt sich bequem um den ersteren herum, oder auf- und abwärts, der, da wo die Flüssigkeit beginnt, durchlöcherte Platincylinder *D* mit Hilfe des in den Kork *E* gesteckten zugespitzten Platinansatzes von Hand bewegen. In Fig. 11b bezeichnet *A* den die Hauptelektrode bildenden Platinkessel, mit oben herumgehendem Bande *B* und den Ansätzen *C*; *F* die Thonzelle, *D* den mit möglichst vielen, der Länge nach laufenden, Wölbungen versehenen unten offenen Rührcylinder *D* mit dem durch Punkte angegebenen breiten Rande zur Verstärkung, ausmündend in die in den Kork *E* gesteckte Spitze. *G* ist die zweite cylinderförmige Platinelektrode, welche, je nachdem Oxydations- oder Desoxydationserscheinungen bewirkt werden sollen, die positive oder negative Elektrode sein muss.

Ich habe auch wohl zur Vergrösserung der Elektrodenfläche und um in derselben Zeit eine grössere Menge des Products zu erhalten, zwei auf einem Asbestcarton *D* stehende als Hauptelektrode dienende Platinschalen *A* und *B*, siehe Figur 13 Tafel VI, mit einander durch eine Klemmschraube *C*

verbunden, in jede einen mit derselben Flüssigkeit gefüllten Thoncylinder E und F und in diese die beiden als Nebenelektroden dienenden unten und oben offenen Platincylinder G und H gestellt.

Der letzte auch schon an dieser Stelle meiner Mittheilungen zu beschreibende Apparat ist durch Figur 14 auf Tafel VII dargestellt und besteht aus der mit Kieselguhr gefüllten erwärmten eisernen Schale B, in welchem Bade wiederum die Porzellanschale A sich befindet. Diese ist mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit gefüllt und enthält erstens den als Hauptelektrode dienenden Platincylinder C, zweitens die mit derselben Flüssigkeit gefüllten drei Thoncylinder F F_{I} und F_{II}, in welche bis auf den Boden die drei unten und oben offenen Platincylinder G G_{I} und G_{II} als Nebenelektroden eingetaucht sind. Ein ähnlicher Thoncylinder D mit Platinelektrode E steht im Platincylinder C. Zur Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeiten dienen die Thermometer H H_{I} und H_{II}. Unter sich aber sind die Nebenelektroden durch einen bis zum einen Pole der Batterie weiter führenden Draht verbunden.

VII.

Ueber den Nachweis der bei der Elektrolyse neben einander entstehenden und mit einander gemischten Farbstoffe.

In diesem Abschnitte will ich kurz beschreiben, auf welche Weise ich nach Ausführung der elektrolytischen Operationen die neben einander gebildeten Farbstoffe, seien es Hauptproducte oder die oft nur in spurenhafter Menge gebildeten Nebenproducte nachzuweisen pflege.

Wer sich mit Analyse beschäftigt hat, weiss gar wohl, wie der Nachweis verschiedener neben einander befindlicher Stoffe und ihre scharfe Trennung von einander, um schliesslich einen jeden derselben in reinster Form zur näheren Prüfung und zur Feststellung seines speciellen Charakters vor sich zu haben, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Es gilt dies sowohl für die unorganische wie auch für die organische Chemie. Was das uns besonders interessirende Gebiet der Farbanalyse anbetrifft, so sind zwar die Eigenschaften und die Reactionen der einzelnen Farbstoffe schon genau studirt worden, so dass die Frage: „Was ist dieser, was ist jener Körper für ein Farbstoff?“ mit ziemlicher Leichtigkeit und Schnelligkeit beantwortet werden kann. Die absolute Trennung hingegen des einen Farbstoffs von den anderen aus ihrem Gemische, namentlich wenn er nur in Spuren vorhanden ist, ist oft eine sehr schwierige Aufgabe. Handelt es sich darum, schnell zu erkennen, ob eine violette Flüssigkeit einen specifisch violetten oder ein Gemisch von rothem und blauem Farbstoff enthalte, ob die Farbe einer zweiten grünen Flüssigkeit einem rein grünen Farbstoffe oder einem Gemische von blauem und gelbem Farbstoffe zukomme, ob eine braune Lösung blos einen braunen oder zum Beispiel ein Gemisch von rothen, orangenen und blauen Körpern enthalte, ob eine andere Flüssigkeit von Orangefarbe vielleicht einen orangenen oder einen gelben und einen rothen Farbstoff gelöst enthalte, handelt es sich gar noch darum, die Mischungen einer grösseren Zahl von gefärbten Körpern zu entziffern, so hat der Untersuchende eine meistens viel schwierigere und mehr Zeit in Anspruch nehmende Arbeit als der Nichteingeweihte es sich wohl vorstellt. Er wird zum Beispiele versuchen, aus der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether, Benzol oder anderen besonderen Lösungsmitteln einen oder mehrere Farbstoffe herauszuziehen; er wird vielleicht den nach Verdampfen der Farblösung hinterbleibenden Rückstand mit den gegen die verschiedenen Farbstoffe sich verschieden verhaltenden Lösungsmitteln behandeln, welche den einen Farbstoff auflösen und den anderen nicht; er wird durch Zusatz gewisser Reagentien den einen Farbstoff zu zerstören suchen und dadurch die charakteristische Färbung durch den anderen hervortreten lassen; er wird einzelne Farbstoffe aus ihrer gemeinschaftlichen Lösung durch

verschiedene Fällungsmittel als solche oder als Lacke niederzuschlagen suchen; er wird die fractionirte Crystallisation und Sublimation, die Dialyse, die mikroskopische Untersuchung, die Bestimmung des Absorptionsspektrums, die Prüfung mit dem Kolorimeter, wohl auch die Kollodiumprobe, vielleicht auch das Probefärben zu Hülfe ziehen. Bei aufgefärbten oder aufgedruckten Farbstoffen, neben welchen dann noch andere Stoffe ausser der Faser, nämlich Beizen, Verdickungsmittel, Beschwerungsmittel u. s. w. vorhanden sein können, wird er nicht immer nur Reaktionen auf die fixirten Farbstoffe oder Farbstofflacke anstellen können, sondern er wird in manchen Fällen die einzelnen Farbstoffe vor der Prüfung von der Faser entfernen und in ihrer reinen Form in Lösung bringen müssen.

Es gibt nun aber eine höchst einfache Methode, um die einzelnen in einem Gemische enthaltenen Farbstoffe nach kurzer Zeit dem Auge mit der ihnen eigenen Farbe sichtbar zu machen, um sie gleichsam, einen jeden einzelnen, aus der sie alle enthaltenden Flüssigkeit hervorzuzauberu.

Schon in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Basel's vom Jahre 1861 (III. Theil II. Heft) findet sich eine Arbeit von Schoenbein: „Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen". Wie bekannt, steht beim Eintauchen des einen Endes eines engen Glasröhrchens in die in einem weiteren Gefässe befindliche Flüssigkeit das Niveau dieser im Röhrchen nie in gleicher Höhe mit dem Spiegel der Flüssigkeit im Gefässe, und zwar steht zum Beispiele, wenn die Flüssigkeit Wasser ist, die Flüssigkeitssäule im Röhrchen über, bei Quecksilber hingegen unter dem Spiegel im äusseren Gefässe. Man hat diesen genau studirten Erscheinungen der Hebung und der Senkung den Namen Capillarerscheinungen gegeben und die Kraft, welche sie hervorbringt und welche das Resultat der Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen und ihrer Adhäsion an festen Körpern, wie zum Beispiele an den Wänden des gläsernen Capillarröhrchens ist, mit den Namen Capillarattraction oder Capillarität bezeichnet. Die Höhendifferenz der Flüssigkeitsspiegel in und ausser den engen Röhrchen ist um so grösser, je enger die Röhren sind. Hat das Röhrchen *a* einen doppelt so grossen Durchmesser wie das ebenfalls in Wasser eintauchende Röhrchen *b*, so steigt das Wasser im engeren Röhrchen *b* doppelt so hoch wie im Röhrchen *a*, während beim Eintauchen derselben Röhrchen in Quecksilber dieses im Röhrchen *b* zur doppelten Tiefe unter den Spiegel des Quecksilbers im äusseren Gefässe wie im Röhrchen *a* niedergedrückt wird. Die Längendifferenzen über oder unter dem Spiegel verhalten sich umgekehrt wie die Durchmesser der Röhren. Die inneren Wände der Capillarröhrchen müssen vor dem Versuche vollständig mit der Flüssigkeit benetzt und von allen Unreinigkeiten befreit worden sein.

Schoenbein wandte zu seinen Versuchen Streifen weissen. ungeleimten, starken, capillaren Papieres an, welche er mit ihrem unteren Ende eine Linie tief in die Versuchsflüssigkeit so lange eintauchen liess, bis sie einen Zoll hoch capillar benetzt waren. Er stellte die Versuche mit verdünnten wässerigen Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen und einigen Farbstoffen, nämlich mit Indigolösung, Haematoxylinlösung, Fernambukholzauszug und Lakmustinctur an. Mit wenigen Ausnahmen sah er das Wasser der in ihm gelösten Substanzen mehr oder weniger schnell in den Papierstreifen vorauseilen. Schoenbein's Versuche haben bewiesen, dass die verschiedenen in Wasser gelösten Körper ein ungleich grosses Wanderungsvermögen in porösen Medien, wie z. B. in ungeleimtem Papiere besitzen. Bei der Discussion, welche dem Vortrage Schoenbein's in der Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft Basels folgte, erlaubte ich mir meine Ansicht über den Werth solcher Untersuchungen für die analytische Chemie und besonders auch für die Analyse von Farbstoffgemischen auszusprechen. Ich begann sofort das Verhalten der Farbstoffe nach dieser Richtung hin zu studiren und publicirte meine Resultate schon in demselben Hefte der baslerischen Naturforschenden Gesellschaft, in welchem sich die Arbeit Schoenbein's befindet. Der Titel

meiner Mittheilungen*) lautet: „Ueber ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen". Ich hing Streifen weissen schwedischen Filtrirpapiers in die wässerigen, alkoholischen, ätherischen oder sonstigen Lösungen der Farbstoffe und ihrer Gemische, bei gewöhnlicher Temperatur und meistens während etwa 15 Minuten einige Linien weit hinein. Gleich anfangs meiner Versuche fiel mir das auffallend grosse Wanderungsvermögen der Pikrinsäure auf, welche desshalb fast überall in ihrer Mischung mit anderen Farbstoffen an der die anderen Farbzonen überragenden gelben Zone zu erkennen ist. Beim Vermischen ihrer wässerigen Lösung mit einer solchen des gelben Curcumafarbstoffs, des Curcumins, kann man durch Eintauchen eines Filtrirpapierstreifs in die gemeinschaftliche Lösung die beiden gelben Farbstoffe nachher neben einander erkennen, indem man auf dem Papierstreif drei verschiedene Schichten oder Zonen bemerkt, nämlich eine oberste sehr schmale nur Wasser enthaltende, eine mittlere breite von Pikrinsäuregelb und eine dritte unterste von curcumagelbem Aussehen. Um sich vollends davon zu überzeugen, dass hier die beiden Farbstoffe durch die Capillarität zum grössten Theile schon durch eine einmalige Operation von einander getrennt worden sind, braucht man nur den Streif in verdünnte Kalilösung zu tauchen, worin die Pikrinsäureschicht verschwindet, während die Curcuminschicht gebräunt wird. Natürlich trennen sich aber die Farbstoffe bei einem solchen ersten Capillarversuche nicht vollkommen von einander ab. In den unteren Schichten sind immer noch geringe Mengen derjenigen Farbstoffe enthalten, welche weiter hinauf gewandert sind. Schneidet man z. B. die bei letzterem Versuche erhaltene unterste curcumagelbe Schicht ab, löst sie für sich allein in Alkohol auf und taucht man in die erhaltene Lösung ein neues Filtrirpapier einige Linien tief ein, so bemerkt man nachher wiederum drei Zonen, von welchen die oberste nur Alkohol, die unterste Curcuma-Farbstoff und die mittlere, nur einige Linien breite, höchst schwach gefärbte, die gelbe Pikrinsäure enthält. Die Curcuminzone wird durch Ammoniakgas gebräunt, die Pikrinsäurezone hingegen nicht; in schwacher Alkalilösung wird die letztere durch Auflösen der Pikrinsäure entfärbt.

Durch mehrmaliges Wiederholen des Auflösens der im Filtrirpapiere abgelagerten Farbstoffe sowie der Capillarversuche kann man bei solchen Untersuchungen schliesslich zu Zonen gelangen, welche die einzelnen reinen Farbstoffe enthalten.

Mischt man, um ein anderes Beispiel zu nennen, eine wässerige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen der blauen Indigschwefelsäure und taucht man in die grüne Flüssigkeit Filtrirpapier ein, so erhält man je nach dem Mischungsverhältnisse der beiden Farbstoffe 3 oder 4 Zonen. Man erhält 4 Zonen, wenn die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe von weder vorherrschendem blauem noch gelbem Tone besass. Es bildet sich eine unterste breite grünliche, darüber eine zweite viel schmälere rein gelbe, hierüber wieder eine dritte Zone, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet, und schliesslich eine oberste 4. Zone, welche reines Wasser enthält und einen darauf fallenden Tropfen Lakmustinctur nicht röthet. Nur drei Schichten erhält man, wenn man wenig Pikrinsäure mit viel Indigschwefelsäure gemischt hatte; es zeigt sich eine untere ziemlich lange stark blau-grüne, eine mittlere rein gelbe und eine oberste Zone, welche verdünnte Schwefelsäure enthält. Dadurch, dass in dem bei letzterem Versuche angewandten blau-grünen Gemische das Verhältniss der Schwefelsäure zum Wasser viel grösser wie beim ersten Versuche war, trennte sich von der bedeutenden Menge Schwefelsäure kein Wasser ab.

*) Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, 1861, III. Theil, II. Heft, Seite 268. — Auch Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse Band XXXII, 1862, Séance du 30 Octobre 1861: „Note sur une méthode nouvelle propre à déterminer la nature d'un mélange de principes colorants, par Mr. le doct. Frédéric Goppelsroeder" nebst einer Tafel mit 14 Beispielen. — Ferner: Dingler's polytechn. Journal, Jahrgang 1862, Band 164, Seite 212 mit Tafel. — Ebenso Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 1862, Band CXV, Seite 487.

Bei Mischung von Murexid und Pikrinsäure erhielt ich, wenn die wässerige Lösung nur sehr wenig Pikrinsäure und viel Murexid enthielt, eine breite unterste purpurrothe und eine kleine mittlere gelbe Zone, worüber eine farblose, nur Wasser enthaltende sich befand. Bei einem Gemische von wenig Murexid mit sehr viel Pikrinsäure erhielt ich eine breitere Schicht von Pikrinsäure und eine untere nicht purpurrothe, sondern stark gelbröthliche. Beim Wiederauflösen der einzelnen Zonen und beim Wiederholen des Capillarversuchs kann man schliesslich die einzelnen Farbstoffe scharf von einander trennen, um hernach auf jeden einzelnen die bekannten physikalischen und chemischen Reactionen anstellen zu können.

Im rohen, durch Einwirkung von Arsensäurelösung auf schweres Anilinöl fabricirten Fuchsin konnte ich mit Hilfe der Capillaranalyse stets ganz deutlich wenigstens Spuren von Pikrinsäure nachweisen, was wohl auf chemischem Wege sehr schwierig oder mit mehr Umständen verknüpft gewesen wäre. Taucht man hingegen in die alkoholische Lösung eines schön crystallisirten reinen Rosanilinsalzes (Fuchsins) einige Millimeter weit das Filtrirpapier ein, so erkennt man schon nach wenigen Minuten vier Schichten, nämlich eine oberste farblose mit reinem Alkohol und drei andere vom helleren Rosa durch's Dunkelrosa hindurch bis zum Dunkelroth. Löst man neben dem crystallisirten chemisch reinen Rosanilinsalz auch nur eine Spur von Pikrinsäure auf, so erhält man ein ganz anderes Farbenbild, nämlich drei Arten von Zonen: 1. rosaroth und dunkelroth gefärbte, 2. farblose, und 3. eine schmale schön pikringelb gefärbte. Je mehr Pikrinsäure ich dem Fuchsin beimischte, um so breiter wurde die gelbe Pikrinsäure-, um so schmäler die braunrothe Fuchsinzone. Als ich die in Alkohol gelösten rohen Fuchsinsorten des Handels capillarisch prüfte, gaben alle, die einen mehr als die anderen, ausser der rothen Schicht noch eine gelbe, welche am besten hervortritt, wenn man die alkoholischen Fuchsinlösungen sehr concentrirt anwendet und das Filtrirpapier so lange eintaucht, bis das Fuchsin sich mit dunkelbraunrother Farbe auf dem Papiere abgelagert hat.

Im Azulin konnte ich capillarisch einen rosarothen Farbstoff nachweisen, was mit der praktischen Erfahrung der Seidenfärber übereinstimmt, nach welcher jede mit Azulin gefärbte blaue Seide einen violetten Stich besitzt, welchen die Seidenfärber trotz aller Anstrengungen nur durch langwierige Operationen und auch dann nur theilweise zu beseitigen im Stande waren. Beim Eintauchen eines Filtrirpapieres in die alkoholische Azulinlösung erschienen vier Zonen: eine blaue, eine violette, eine rosarothe und eine farblose, welche letztere nur Alkohol enthielt. Im alkoholischen Auszuge der blauen Schicht färbte sich Seide viel reiner blau als in dem des gewöhnlichen Azulins des Handels. Durch Eintauchen breiter Filtrirpapierbanden in die alkoholische Azulinlösung und durch nachheriges Ausziehen der drei einzelnen Farbzonen mit Alkohol, durch Wiedereintauchen von Filtrirpapier in die einzelnen neu erhaltenen Lösungen und durch abwechslungsweises Wiederholen der beiden Operationen erhält man endlich von der blauen, rosenrothen und violetten Farbsubstanz je so viel, dass man damit kleine Seidensträhne in den drei verschiedenen reinen Nüancen zu färben im Stande ist. Die so erhaltene rosenrothe Nüance ist rein rosenroth, die blaue sehr schön blau ohne violetten Stich. Es ist dies wiederum ein Beweis dafür, dass man die Farbstoffe auf capillarem Wege reinigen könnte, wobei allerdings in der Praxis das Filtrirpapier durch eine andere poröse Substanz ersetzt werden müsste.

Ich habe auch gleich beim Beginn meiner Versuche mit gläsernen Capillarröhrchen experimentirt; doch ist das Filtrirpapier unvergleichlich geeigneter. Vor einigen Jahren erst hat E. Lindinger*) ein Verfahren ange-

*) Siehe Allgemeine Zeitschrift für Textilindustrie 1881, 53, und Wagner's Jahresbericht für 1881, S. 449. Siehe auch Gustav Schultz „Die Chemie des Steinkohlentheers“ 1882, S. 1035, wo aber weder Schoenbein's noch meine Versuche Erwähnung gefunden haben, ein Zeichen, dass sie nicht genügend bekannt geworden waren, weshalb ich bei diesem Anlasse wiederum darauf aufmerksam mache.

geben, um zu untersuchen, ob man es bei Farbstoffen mit Gemischen zu thun hat oder nicht. Er bringt auf eine grössere Glasplatte eine Spur des fraglichen fein geriebenen Farbstoffs und legt eine kleinere Glasplatte darauf, welche er leicht anpresst. Alsdann bringt er auf die grössere Platte satt neben die kleine einige Tropfen Wassers oder Alkohols, welche sich zwischen beide Platten hineinziehen. War ein Gemisch von Farbstoffen vorhanden, so trennen sich diese durch Capillarität, so dass man die Anzahl und die Art der vorhandenen einzelnen Farbstoffe erkennen kann.

Die bisher von mir angestellten Versuche, welche ich seither weiter ausgedehnt habe und deren Resultate ich in nicht ferner Zeit in einer besonderen Arbeit „über Capillaranalyse" zu publiciren gedenke, haben mich zur Ueberzeugung geführt, dass das Capillarverfahren, verbunden mit einer passenden Anwendung charakteristischer Reactionen auf die getrennten Farbstoffe, ein Mittel an die Hand gibt, um in manchen Fällen ein rasches Urtheil über die Natur selbst sehr complicirter Farbstofflösungen zu gewinnen. Auch in sanitarischer Hinsicht, bei Verfälschungen der Biere, z. B. mit Pikrinsäure, der Weine mit den verschiedensten Farbstoffen, lässt sich ein Nutzen aus diesem Verfahren ziehen, sei es, dass man direct die Getränke oder aber die alkoholischen oder sonstigen Auszüge ihrer Verdampfungsrückstände untersucht. Bei Untersuchungen über Infection des Bodens und Bodenwassers durch Farbproducte aus Fabriken kann die Capillarmethode ebenfalls Verwendung finden. So hatte ich seit Mai 1864, wo die ersten Vergiftungserscheinungen durch Genuss eines arsenikhaltigen Sodwassers in Basel beobachtet wurden, in meiner damaligen Stellung als öffentlicher Chemiker und als Experte der baslerischen Regierung bei Anlass von verschiedenen von drei getrennten Infectionsheerden ausgehenden Arseninfectionen des Bodens und Bodenwassers mich während längerer Zeit dieser Methode bedient, um die zahlreichen bis auf das Grundwasser herausgenommenen Erdproben auf die darin enthaltenen Farbstoffe zu untersuchen und dadurch gleichsam die Entwicklungsgeschichte der in den drei Fabriken nach und nach entstandenen Fabrikationen festzustellen. Indem ich je 200 Gramme der Erdmuster mit Alkohol auszog und in die filtrirten auf je 50 Cubikcentimeter eingedampften Auszüge Papierstreifen eintauchte, konnte ich an den erhaltenen einzelnen Farbzonen selbst Spuren der verschiedenen Farbstoffe erkennen.**)

Nun aber zum Schlusse dieses Capitels möchte ich wiederum auf eine nicht genügend bekannte höchst interessante, in dieses Gebiet der Capillarversuche einschlagende Arbeit von Prof. Dr. F. F. Runge aufmerksam machen, welche derselbe unter anderem auch der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel bei seiner Ernennung zu deren Ehrenmitgliede, und der Société Industrielle de Mulhouse bei Anlass seiner Prämiirung mit deren goldenen Medaille zum Geschenke gemacht hatte. Sie war 1855 zu Oranienburg im Selbstverlage Runge's in Manuscriptform erschienen und in Mittler's Sortiments-Buchhandlung in Berlin zu haben. Ihr Titel lautet: „Der Bildungstrieb der Stoffe. Veranschaulicht in selbstständig gewachsenen Bildern."

Der Autor dieser mühevollen Arbeit ist derselbe Mann, welcher, indem er das Steinkohlentheeröl durch Schütteln mit Chlorkalklösung von seinem unangenehmen Geruche befreien wollte, das von ihm Kyanol, später aber Anilin genannte Oel entdeckte, welcher schon 1834 in Poggendorff's Annalen eine Abhandlung über dessen Eigenschaften und die daraus erhältliche violettliche Farbe schrieb. Leider blieb, als er der unter seiner technischen Leitung stehenden königlichen Fabrik in Oranienburg den Vorschlag machte, den Steinkohlentheer zu bearbeiten, um die neuen Substanzen zu gewinnen, seine Anfrage unberücksichtigt, so dass seine folgenschwere Entdeckung erst ein

**) Meine als Programm der Baseler Gewerbeschule erschienene Arbeit „Zur Infection des Bodens und Bodenwassers", nebst zwei Tafeln, 1872; speciell deren Abschnitt: „Methode zur Nachweisung von Farbstoffspuren in der Erde", Seite 16—17.

Vierteljahrhundert später der Industrie zu Gute kommen konnte, nachdem 1857 Perkin in England Runge's Experimente wiederholt hatte. Erst als Perkin jene unter dem Namen Perkin's Violett bekannte prächtige violette Farbe, als die erste Steinkohlentheerfarbe in den Handel brachte, erinnerte man sich der Arbeiten Runge's, welchem die Jury der internationalen Ausstellung in London einstimmig eine Verdienstmedaille zuerkannte.

1858 erhielt A. W. Hofmann beim Erwärmen eines Gemisches von wasserfreiem Kohlenstofftetrachlorür und Anilin eine schwärzliche Masse, aus der er einen prächtig carmoisinrothen Farbstoff, das Anilinroth oder Fuchsin auszog! Verguin in Lyon, der das Kohlenchlorür durch Zinnchlorid ersetzte, übergab das erste Anilinroth dem Handel, und seither wurde eine Reihe anderer fabrikmässiger Methoden aufgefunden. Es wurden nach und nach die verschiedensten Steinkohlentheerfarbstoffe entdeckt. Die Berichte der verschiedenen Weltausstellungen, welche seit 1867 stattgefunden haben, legen am besten Zeugniss für die mächtigen Fortschritte in der Fabrikation der künstlichen Farbstoffe ab. Das Fundament aber zu allen diesen Entdeckungen hatte Runge gelegt. Deshalb schlug das Comité de Chimie de la Société Industrielle de Mulhouse vor, ihm eine goldene Ehrenmedaille zu ertheilen, wenn auch schon 1826 Unverdorben das Anilin unter dem Namen Cristalline angedeutet hatte, ohne sich freilich seines einstigen industriellen Werthes bewusst zu sein. Der Bürgermeister Oranienburgs bat, dass die Medaille der Société Industrielle ihm zugesandt werde, damit er selbst sie dem bejahrten Gelehrten feierlich überreichen könne, was denn auch in Gegenwart der Mitbürger auf dem Rathhause Oranienburgs geschah.*) Die Basler Naturforschende Gesellschaft ernannte Runge, wie schon erwähnt, zu ihrem Ehrenmitgliede. Die beiden Nachbarstädte Mülhausen und Basel, in welchen beiden, in einer jeden auf besondere den Umständen angepasste Weise, so Vieles für Gemeinnützigkeit und Unterstützung nützlicher Bestrebungen geschieht, haben das gethan, was dem so hochverdienten Manne von anderer Seite versagt war. Mir, dem treu ergebenen Mitgliede sowohl der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, als auch der Société Industrielle de Mulhouse, war das stets ein freudiges und stolzes Gefühl.

Wenn wir sehen, wie Runge's scharfblickendes Auge dem geringschätzenden Blicke so manchen einflussreichen Mannes begegnete, statt dass ihm Muth zugeflösst worden wäre, so redet das zu uns Allen eindringlich genug, dass sich keiner soll entmuthigen lassen, wenn ihm, kaum hat er eine neue, wenn auch vielleicht auf bescheidene Thatsachen fussende Idee gegeben, von selbst hervorragender industrieller Seite zugerufen wird: „Das ist nichts für die Industrie!“ Wer kann das zum Voraus wissen? So wie der sogenannte Gelehrte niemals die Erfahrungen des sogenannten Praktikers gering schätzen soll, so wenig soll dieser gleich von vornherein des Theoretikers Resultat als ein todtgeborenes Kind für die Praxis bezeichnen.

---

*) Travaux et Mémoires présentés à la Société Industrielle lors de la célébration du cinquantième anniversaire de sa fondation et lus en séance générale. Bulletin spécial: „La Société Industrielle de Mulhouse par Mr. Penot, Vice Président honoraire (Séance du 11 Mai 1876)“, pag. 37 et 38.

VIII.

Erscheinungen, welche nicht an der positiven, sondern an der negativen Elektrode stattfinden.

A.

Versuche mit Anthrachinon.

Ich sollte eigentlich noch von anderen an der positiven Elektrode stattfindenden Farbstoffbildungen, auch aus nicht aromatischen Substanzen, reden; indessen werde ich dieselben in einem späteren Abschnitte bei passender Gelegenheit beschreiben. Hier will ich von Erscheinungen reden, welche, im Gegensatze zu den bisher beschriebenen, nicht an der positiven, sondern an der negativen Elektrode auftreten. Ich muss dabei zu Versuchen zurückgreifen, welche ich schon im Anfange meiner Untersuchungen begonnen hatte.*) Damals hatte ich auf verschiedenen Wegen versucht, das Anthrachinon mit Hilfe des galvanischen Stromes in seine Hydroxylderivate, in Mono-, Di- und Trioxyanthrachinon, besonders in je eine Isomerie der beiden letzteren, das heisst in Alizarin und in Purpurin überzuführen. Ich dachte mir, dass diese Umwandlungen am positiven Pole vor sich gehen müssten, da ja das Anthrachinon $C^{14}H^8O^2$ bei der Umwandlung in Monooxyanthrachinon $C^{14}H^8O^3$, in Dioxyanthrachinon $C^{14}H^8O^4$, wie z. B. Alizarin, und in Trioxyanthrachinon $C^{14}H^8O^5$, wie z. B. Purpurin, noch ein, zwei und drei Atome Sauerstoff aufnehmen muss.

Das von Laurent**) entdeckte Anthrachinon ist ein Oxydationsproduct des Anthracens, jenes im Steinkohlentheere enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffs; doch kann man es auch aus einigen Anthracenderivaten erhalten. Eine Reihe von Oxyderivaten des Anthrachinons und wiederum einige weitere Derivate von diesen finden eine ausgedehnte Verwendung als Farbstoffe. Das gewöhnliche oder das Metaoxyanthrachinon entsteht bei der Alizarinfabrikation als Zwischenproduct, löst sich rothgelb in verdünnter Alkalienlösung auf und färbt gebeiztes Baumwollzeug nicht, da seine Verbindungen mit den Beizen löslich sind. Es verwandelt sich beim Behandeln mit geschmolzenem Aetzkali in den Farbstoff Alizarin, jene eine der acht Isomerien des Dioxyanthrachinons, welche mit den Thonerde- und Eisenbeizen rothe, violette, braune und schwarze Farben gibt und sich in Alkalilösung mit

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, Band XLVI, Procès verbal du Comité de Chimie du 9 février 1876, Seiten 284 und 64. — Bulletin spécial derselben Gesellschaft Juli bis December 1876, Seiten 158—165. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris 1876, Band 82, Seite 1199. — Dingler's Polytechn. Journal 1877, Band 224, Seite 209.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie 1840, 34, 287.

schön violetter Farbe auflöst. Von ihm aus gelangte de Lalande durch Oxydation seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Braunstein oder Arsensäure zum Purpurin, eine der fünf Isomerien des Trioxyanthrachinons, welche mit Alkalilösung eine hochrothe Lösung gibt.

Ich will nun hier nur diejenigen meiner bisherigen, mit reinstem sehr schön crystallisirtem Anthrachinon angestellten elektrolytischen Versuche beschreiben, welche mich zu einem, wenn auch erst bescheidenen Resultate geführt haben. Die Publikation anderer, auch mit Anthracen- und Anthrachinonderivaten, sowie mit Anthracen und Anthrachinon ausgeführten Versuche behalte ich mir für einen späteren Anlass vor.

Als ich den galvanischen Strom durch eine kochende wässerige Aetzkalilösung, in welcher ich fein gepulvertes Anthrachinon suspendirt hatte, unter Umrühren leitete, beobachtete ich am negativen Pole eine intensive rothe Färbung, welche von der Bildung eines an der Luft sich wieder rasch, durch Zurückverwandlung in Anthrachinon, entfärbendes Hydroanthrachinon herrührt. Ich bediente mich zu manchen Versuchen einer die negative Elektrode bildenden grossen Silberschale, in welcher eine kleinere gläserne Schale stand. In beiden Schalen befand sich ein Gemisch von fein gepulvertem Anthrachinon mit Aetzkalilösung. Den Inhalt beider Schalen verband ich capillarisch durch mit Kalilösung getränkte Baumwolldochte. In den Inhalt der gläsernen Schale tauchte ich ein die positive Elektrode bildendes Platinblech. Durch die unter Erwärmen stattfindende Wirkung des galvanischen Stromes färbte sich die Flüssigkeit am positiven Pole höchstens spurenweise röthlich, während sich das Anthrachinon am negativen Pole in einen rothen Körper umwandelte, welcher aber schon während seiner Filtration weiss oder gelblichweiss wurde.

Wenn nach Auftreten der rothen Färbung der Strom umgekehrt wird, so verschwindet die rothe Färbung am früher negativen, nun positiv gewordenen Pole, um an dem jetzt zum negativ gewordenen, früher positiv gewesenen Pole neuerdings aufzutreten, welchen Wechsel man beliebig oft vornehmen kann.

Als dieselbe möglichst innige Mischung von Anthrachinonpulver mit concentrirter Aetzkalilösung während $^5/_4$ Stunden selbst bei 200—230° der Wirkung des Stromes ausgesetzt worden war, sah die Masse nur roth aus und gab beim Auskochen mit Wasser nur einen rothen Auszug, welcher nach und nach unter Entfärbung eine weisse Trübung gab.

Als ich ein möglichst inniges Gemisch von Anthrachinonpulver mit Aetzkalilösung mit dem Strome von zwanzig Bunsen'schen Elementen in der Kochhitze behandelte, indem ich beide Elektroden durch einen porösen Thoncylinder von einander trennte, wobei die negative Elektrode in den Inhalt einer Porzellanschale, die positive in denjenigen der Thonzelle eintauchte, sah ich die Flüssigkeit an der negativen Elektrode bald roth werden, während sich auf dem Elektrodenblech eine dunkel schwärzlich violette Masse ablagerte. Je concentrirter die Kalilauge nach und nach wurde, um so dunkler färbte sich dieser halbteigige Absatz, bis er eine theils braune, theils aber fast schwarze Farbe angenommen hatte. Nach sechsstündiger Elektrolyse gab derselbe mit kochendem Wasser einen rothen Auszug, welcher nach Filtration eine weissliche Masse auf dem Boden und eine ebensolche Haut an der Oberfläche ausschied. Bei nochmaligem Behandeln des ungelöst Gebliebenen mit kochendem Wasser entstand wieder ein rother Auszug, während eine theils gelbe, theils weisse Masse ungelöst blieb. Beim drittmaligen Auskochen färbte sich das Wasser nur noch hellbräunlich und beim vierten Male gar nicht mehr, während nun der Rückstand theils rein gelb, theils graulich gelb aussah und nur eine höchst geringe Menge von Alizarin enthielt.

An der positiven Elektrode war die Flüssigkeit farblos geblieben und enthielt fein suspendirt, meist nur an ihrer Oberfläche schwimmend, einen fast weissen Satz, von welchem ein Theil auch am Thoncylinder haftete. Obgleich, wie schon gesagt, die anfänglich klare blutrothe Flüssigkeit vom

negativen Pole nach und nach einen grünlichweissen Absatz ausschied, so sah sie doch nach 24 Stunden noch roth aus. Beim Neutralisiren derselben mit Säure schied sich ein theils grüner, theils gelber, theils gelblichweisser Absatz aus, während sie farblos wurde. Der Absatz verlor beim Stehen an der Luft in seiner obersten Schicht die grünliche Färbung, während diese immer noch deutlich im Innern der Masse zu sehen war. Nach und nach freilich wurde die Masse durch und durch graugelblichweiss bis schmutzigweiss und färbte kochende Kalilösung nun nicht mehr roth. Nach Eindampfen der rothen Flüssigkeit und beim Erhitzen ihres Rückstandes bis zum Schmelzen wurde die Masse dunkelschwarzviolett, fast schwarz, und gab dann beim Auskochen mit Wasser einen nach Filtration violetten Auszug, während eine graulichweisse Masse ungelöst blieb.

Bei den soeben beschriebenen Elektrolysen hatte sich wohl als Hauptproduct das zuerst von Graebe und Liebermann*) erhaltene, später von Liebermann, Landshoff und Walder genauer untersuchte Oxanthranol $C^{14}H^{10}O^2$ oder Hydroanthrachinon gebildet, welches z. B. beim Kochen von Anthrachinon mit Natronlauge und Zinkstaub in rother Lösung entsteht, sich aber an der Luft wieder in Anthrachinon $C^{14}H^8O^2$ durch Wegoxydation von zwei Atomen Wasserstoff zurückverwandelt. Dieses elektrolytische Verhalten bildet wie das erwähnte chemische eine charakteristische Reaction auf Anthrachinon. Ob auch das in Alkalilösung mit gelber Farbe sich lösende Anthranol $C^{14}H^{10}O$ gebildet wird, welches zuerst von Liebermann und Topf durch Kochen von Anthrachinon mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor erhalten wurde und welches durch Oxydation wieder zu Anthrachinon wird, weiss ich noch nicht anzugeben.

Arbeitet man nun aber in energischerer Weise, d. h. bei höherer Temperatur und bei sehr starker Concentration des Aetzkalis, d. h. lässt man den Strom durch bis zum Schmelzen erhitztes mit Anthrachinon vermischtes Aetzkali gehen, so färbt sich die Masse, ebenfalls am negativen Pole zuerst roth, wegen Bildung von Oxyanthrachinonat, dann blauviolett, weil sich Alizarat bildet, alsdann rothviolett, wegen des Gemisches von Alizarat und Purpurat, hernach roth, weil allein Purpurat vorhanden ist. Bei fortgesetzter Behandlung mit dem Strome wird die Masse gelblichbraun bis dunkelbraun. Fährt man mit der Behandlung durch den Strom fort, so wird die Masse immer heller und zuletzt weiss, indem sich Kaliumphtalat und schliesslich Carbonat bildet.

Beim Einwirken des Stromes auf ein geschmolzenes Gemenge von Kaliumalizarat und Aetzkali wird die Masse am negativen Pole nach und nach röthlich, dann braun, bräunlich und schliesslich weiss, worauf sie sich in Wasser fast vollständig in Form von Kaliumcarbonat auflöst. Bei allen diesen Operationen fügte ich der Masse von Zeit zu Zeit etwas Wasser zu.

Als ich bei dem Versuche mit Anthrachinon in dem Augenblicke, wo die zweite auf die violette Phase folgende rothe Färbung erschienen war, den Strom umkehrte, wurde die Masse am nunmehrigen positiven und vorherigen negativen Pole wieder violett, hernach roth und schliesslich graugelblich, weil ohne Zweifel nach einander Alizarat, Oxyanthrachinonat, Anthrachinon und vielleicht auch Anthracen $C^{14}H^{10}$ regenerirt wurden. Auch bei den früher in Capitel IV und VI beschriebenen am positiven Pole stattfindenden Farbenerscheinungen habe ich das Verschwinden derselben und ihr Neuauftreten auf dem anderen Elektrodenbleche beim Umkehren des Stromes beobachten können.

Bei Anwendung von als negative Elektrode dienenden Gefässen, welche aus Metallen bestehen, die sich bei höherer Temperatur leicht oxydiren, wie Kupfer oder Eisen, konnte ich die beschriebenen Veränderungen des Anthrachinons nicht bewirken; es bildeten sich rasch braune Substanzen. Schon bei Anwendung einer silbernen Schale als negative Elektrode ist eine Störung zu befürchten.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 1871, 160, 127. — Berliner Berichte 1880, 13, 1596. — 1881, 14, 452, 455, 462. — Annalen der Chemie und Pharmacie 1882, 212, 65.

Ich habe mich zur Anstellung meiner ersten Versuche eines höchst einfachen Apparates bedient, welcher auf Tafel II in den Figuren 7 dargestellt ist. Das Gemisch befand sich in der Porzellanschale *c*, worin die negative Elektrode *a* in Form eines grösseren Platinblechs lag, während in dasselbe so viel wie nöthig der Pfeifenkopf *b* eintauchte, welcher die positive Platinelektrode *d* einschloss. Der an diese geschweisste mit dem positiven Pole verbundene Platindraht war durch dasselbe Caoutchoucröhrchen *e* hindurchgesteckt, durch welches die am positiven Pole anftretenden Gase bis in das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer abgeleitet wurden. Freilich kann bei dieser Vorrichtung von einer scharfen Trennung der an beiden Elektroden auftretenden Gase nicht die Rede sein. Der Pfeifenkopf kann durch eine poröse Thonzelle ersetzt werden, auf welche ein gläserner Hals oder ein Pfeifenkopf mit Ableitungsrohr aufgekittet ist. Auch der auf den Tafeln IV und V abgebildete Platinapparat mit Rührvorrichtung, wo der Platinkessel als negative Elektrode zu dienen hat, kann verwendet werden.

Es muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur während der Elektrolyse nicht zu hoch gehe, weil sonst nicht nur Braunfärbung eintritt, sondern Bildung der farblosen Producte Phtalat und Carbonat. Aber auch bei vorsichtigstem Beobachten der günstigsten Bedingungen konnte ich nur eine höchst geringe Menge von Alizarin erhalten, während ich als Beweis für die wahrscheinliche Bildung des Purpurins nur die auf die violette Färbung folgende zweite rothe Färbung nennen kann. Da sich selbst allerfeinstes Anthrachinonpulver nur höchst ungleichmässig in der Aetzkalimasse vertheilt, so entgeht es zum grösseren Theile der Reaction. Da ein Theil des gebildeten Alizarins schon weiter umgewandelt ist, wenn der grössere Theil des Anthrachinons noch nicht einmal angegriffen oder erst zu Oxyanthrachinon geworden ist, so erklärt sich auch hiedurch die sehr geringe auf diesem elektrochemischen Wege bis dahin erhaltene Menge von Alizarin. Bei Versuchen im Kleinen ist fortwährendes Umrühren der Masse von Hand dringend nöthig. Die Anwendung einer, z. B. schaufelartigen, zugleich als eine Elektrode dienenden Rührvorrichtung würde die Menge des gebildeten Alizarins vergrössern. Da, wie ich mich auch durch einen Versuch überzeugt habe, Anthrachinon mit schmelzendem Aetzkali unter Zusatz von Salpeter etwas Alizarin gibt, so habe ich salpeterfreies oder wenigstens nur Spuren von Salpeter enthaltendes Aetzkali verwendet, so dass die kleine Menge Alizarin, welche sich bei den elektrolytischen Operationen gebildet hatte, jedenfalls nicht der Anwesenheit von Salpeter zugeschrieben werden kann.

Hält man mit dem Durchleiten des Stromes an, wenn die intensive blauviolette Färbung eingetreten ist, zieht man mit kochendem Wasser aus, so entsteht eine violette Flüssigkeit, welche nach Filtration und Neutralisation mit verdünnter Säure einen Niederschlag gibt, aus welchem das Alizarin mit Aether ausgezogen werden kann. Mit dem durch Verdampfen des Aetherauszugs erhaltenen Product konnte ich durch Färben auf gebeiztem Baumwollzeug zu denselben Nüancen wie mit auf chemischem Wege fabricirtem Alizarin gelangen. Der beim Auskochen der Masse mit Wasser ungelöst bleibende Theil kann, bei Anwendung einer Porzellanschale, worin die negative Platinelektrode lag oder bei Anwendung eines irdenen Pfeifenstiels oder einer porösen Thonzelle mit eingeschlossener positiver Elektrode ebenfalls Alizarin in Form eines Thonerdelacks, vielleicht auch eines Eisenoxydlacks enthalten und muss zur Gewinnung des Alizarins mit verdünnter Salzsäure zerlegt werden.

An jener schon erwähnten am 11. Mai 1876 eröffneten Ausstellung der Société Industrielle de Mulhouse fanden sich vier auf die beschriebene Elektrolyse sich beziehende Muster, und zwar: 1. die Rohmasse, wie sie bei der Elektrolyse erhalten wurde, 2. ihr wässeriger Auszug, 3. das elektrolytisch erhaltene, aus der Masse abgeschiedene Alizarin, und 4. mit demselben gefärbtes, mit verschiedenen Beizen bedrucktes Baumwollzeug.*) Nr. 2 und 4

*) Siehe die schon erwähnte Specialbrochüre über die Ausstellung der Chemieschule, Nummern 51—54.

figurirten auch unter den von mir ausgestellt gewesenen Mustern an der Internationalen Ausstellung für Elektricität in Paris im Jahre 1881.**) Ferners findet sich ein Theil derselben gefärbten Musterchen in dem Herrn Prof. J. J. Hummel zum Behufe seiner schon erwähnten Vorträge in Leeds und Manchester anno 1885 zur Disposition gestellten Album, welches ich zur Einsicht aufbewahre.***)

Wenn auch die beschriebenen Laboratoriumsversuche noch sehr mangelhafte Resultate gegeben haben, so ermuntern sie doch, trotz aller Schwierigkeiten, zu ihrer Weiterführung unter vollkommeneren Verhältnissen. Möge mir der geehrte Leser schliesslich noch seine Nachsicht schenken, wenn ich meine schon bei der ersten Publikation mitgetheilten theoretischen Ansichten über die bei diesen Elektrolysen stattfindenden Vorgänge wenigstens theilweise in Kürze darlege.

Bei den in den Capiteln IV und VI beschriebenen Elektrolysen findet die Farbstoffbildung am positiven Pole statt. Sie beruht in diesen Fällen auf einer Deshydrogenation der Moleküle der angewandten aromatischen Substanz durch den am positiven Pole auftretenden activen Sauerstoff oder die bei der Elektrolyse aus ihren anwesenden Verbindungen freiwerdenden Halogene. Es kann in anderen Fällen auch noch Sauerstoff in das entstandene Farbstoffmolekül eintreten. Bei Anwendung von Nitraten und Nitriten können ausser den durch die freiwerdende Salpetersäure oder salpetrige Säure stattfindenden deshydrogenirenden und oxydirenden Reactionen noch tiefer eingreifende, auch Bildung von Azofarbstoffen u. s. w. stattfinden. Bei der beschriebenen Umwandlung des Rosanilins in Hofmann'sches Violett findet nicht nur dessen Deshydrogenation, sondern auch noch Eintritt von Alkoholradical an die Stelle des wegoxydirten Wasserstoffs in Folge der Zersetzung des Jodkaliums und des ebenfalls anwesenden Alkohols statt.

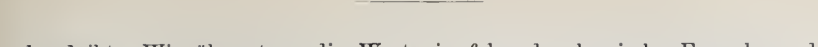
In diesem Capitel haben wir es mit Erscheinungen am negativen Pole zu thun. Auf einer Wirkung des elektrolytischen Wasserstoffs, d. h. auf einer Addition von Wasserstoff zum Moleküle der angewandten aromatischen Substanz beruht die Umwandlung des Anthrachinons in Hydroanthrachinon oder Oxanthranol. Auf einer Desoxydation oder Sauerstoffentziehung und auf einer nachfolgenden Wasserstoffaddition beruht die Umwandlung der Nitroverbindungen in Amidoderivate, z. B. diejenige des Nitrobenzols in Amidobenzol oder Anilin. Wie aber sind jene Farbenerscheinungen zu erklären, welche auf einem Eintritte von Sauerstoff in das Molekül des Anthrachinons beruhen und dennoch, zur Ueberraschung, statt am positiven Pole, wo doch gewöhnlich der Sauerstoff auftritt und die Oxydationen zu geschehen pflegen, am negativen Pole, wo doch gewöhnlich der Wasserstoff entweicht und die Desoxydationen oder die Hydrogenationen stattfinden, sich zeigen? Diese Frage kann ich mir, auch heute noch, nur auf folgende Weise beantworten:

Denken wir uns, dass der galvanische Strom vorerst zwei Moleküle Aetzkali = 2 (*H.OK*) in zwei Atome Wasserstoff = 2 *H* und in zwei Atomcomplexe Kaliumoxyl (Potassoxyl) = 2 *OK* zerlege und dass der durch Säureradicale ersetzbare, im Aetzkalimoleküle die Rolle des elektronegativen Bestandtheiles spielende Wasserstoff (also zwei Atome) sich an der positiven Elektrode entwickle, während *OK* als elektropositiver Bestandtheil an der negativen Elektrode frei wird. Nun treten die beiden *OK* an der negativen Elektrode mit einem Moleküle des Anthrachinons in Wechselwirkung, indem das eine *OK* mit einem Atome Wasserstoff des Anthrachinons zu Aetzkali = (*H.OK*) sich vereint, während das andere *OK* an die Stelle des aus dem Anthrachinon herausgerissenen Wasserstoffatoms tritt, wodurch Kaliumoxyanthrachinonat entsteht, welches sich durch die erste rothe Färbung der Masse

**) Siehe meine schon erwähnte bei Anlass der elektrischen Ausstellung in Paris publicirte Broschüre, Seite 18, Nr. VI, 69 und 70. —

***) Society of Chemical Industry, May 29, 1885.

kundgibt. Wir übersetzen die Worte in folgende chemische Formeln und Gleichungen, wobei wir statt den 2 × x Molekülen Aetzkali nur 2 × 5 Moleküle schreiben:



I. Farberscheinung an der negativen Elektrode:

Anthrachinon — Kaliumoxyanthrachinonat

$$C^{14}H^{7}\boxed{H}O^{2}+\boxed{OK}+\boxed{OK}=C^{14}H^{7}.OK.O^{2}+H.OK$$

Hernach geht die Umwandlung des Kaliumoxyanthrachinonats in Alizarat und die des letzteren in Purpurat in analoger Weise vor sich, was ich nur durch zwei Gleichungen andeute, indem ich die Elektrolyse der dazu nöthigen vier Moleküle Aetzkali nicht nochmals anzudeuten habe.

II. Farberscheinung:

Oxyanthrachinonat — Alizarat

$$C^{14}H^{6}\boxed{H}.OK.O^{2}+\boxed{OK}+\boxed{OK}=C^{14}H^{6}.OK.OK.O^{2}+H.OK$$

III. Farberscheinung:

Alizarat — Purpurat

$$C^{14}H^{5}\boxed{H}.OK.OK.O^{2}+\boxed{OK}+\boxed{OK}=C^{14}H^{5}.OK.OK.OK.O^{2}+H.OK$$

So nur kann ich mir die bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anthrachinon und Aetzkali an der negativen Elektrode auftretenden Farberscheinungen und die sehr reichliche Entwicklung eines Gases an der positiven Elektrode erklären, welches angezündet mit leichter Detonation verbrennt und hauptsächlich aus Wasserstoff besteht, daneben aber auch mit Pyrogallol nachweisbaren Sauerstoff enthält, welcher von der Elektrolyse desjenigen Aetzkalis herrührt, welches nicht in Berührung mit Anthrachinon kam. Wenn leicht oxydirbare Metalle als negative Elektrode dienen, so wird *OK* durch dieselben zerlegt; es werden Kalium frei, welches an der Luft verbrennt, und Sauerstoff, welcher sich auf jene Metalle wirft, während das Anthrachinon unverändert bleibt.

Eine ganz andere Zersetzung findet statt, wenn der galvanische Strom nicht auf ein Gemisch von geschmolzenem Aetzkali mit Anthrachinonpulver, sondern auf in wässeriger Aetzkalilösung fein suspendirtes Anthrachinon einwirkt. In diesem Falle entweicht am positiven Pole Sauerstoffgas und am negativen Pole Wasserstoff, welcher letztere das mit ihm in Berührung kommende Anthrachinon in Oxanthranol oder Hydroanthrachinon verwandelt, welches sich in der Alkalilösung mit rother Farbe löst.

Wir hätten somit bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anthrachinon mit kochender Aetzkalilösung: Bildung von Oxanthranol oder Hydroanthrachinon, vielleicht auch von Anthranol; mit geschmolzenem Aetzkali: Bildung von Oxyanthrachinon, Alizarin und Purpurin. Nun aber wollen wir von einer anderen Metamorphose an der negativen Elektrode, nämlich von der Ueberführung des Indigblau in Indigweiss und von der Darstellung der Indigoküpe auf elektrochemischem Wege reden.

B.

Versuche mit Indigo. Darstellung der Indigoküpe auf elektrochemischem Wege.

Eine andere Reaction an der negativen Elektrode habe ich bei Versuchen mit Indigo und dessen blaufärbendem Hauptbestandtheil, dem Indigotin oder Indigblau beobachtet. Bekanntlich wurde der, wahrscheinlich von jeher aus Indigoferaarten gewonnene Indigo, dessen spanischer Name añil von dem indischen Worte nîla oder blau herrührt, seit Jahrtausenden in Indien zum Blaufärben verwendet. In Europa wurde er erst seit Anfang des 16. Jahrhunderts aus Ostindien bezogen, von welcher Zeit an die, namentlich in Frankreich und Deutschland seit dem 9. Jahrhundert betriebene Cultur des Waids trotz energischer Massregeln der Regierungen gegen die Einführung und Anwendung des Indigos immer mehr und mehr abnahm, so dass der früher zum Blaufärben verwendete Waid heute nur noch in beschränktem Masse angebaut und als blosser, die Gährung hervorrufender oder begünstigender, Zusatz zur Indigoküpe hie und da benützt wird.

Dem Indigo haben seit Beginn dieses Jahrhunderts die hervorragendsten Chemiker ihre Aufmerksamkeit geschenkt. Schon Berzelius entdeckte in ihm neben dem bis 90 Procente betragenden Indigblau noch Indigleim, Indigbraun und Indigroth, von welchen freilich höchstens 10 Procente vorhanden sind. Nach dem Vorschlage von Berzelius kann man die Trennung der verschiedenen Substanzen auf folgende Art vornehmen. Zuerst zieht man durch verdünnte Säuren den Indigleim aus dem Indigo aus; hernach löst man mit verdünnten Alkalien das Indigbraun und darauf mit kochendem Alkohol das Indigroth auf, wonach das Indigblau nebst den nicht gelösten Mineralstoffen und gewissen organischen Substanzen zurückbleibt. Zur Aufklärung der chemischen Constitution des blauen Farbstoffs, also des Indigotins, führten namentlich die Arbeiten von W. Crum, Dumas, Erdmann, Fritzsche, Laurent, Liebig, E. von Sommaruga u. s. w., welchen schliesslich Liebig's Nachfolger an der Ludwig Maximilians-Universität zu München, Professor Adolf Baeyer, die Krone aufsetzte, indem er mehrere Methoden entdeckte, um das Indigotin künstlich darzustellen.

Nach diesen einleitenden Worten wenden wir uns dem Gegenstande zu, der in diesem Abschnitte unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen soll. Wie bekannt gibt es verschiedene Methoden, um die Fasern durch Indigo blau zu färben. Ehe derselbe zum Färben der Textilfasern verwendet werden kann, muss er selbstverständlich in Lösung gebracht worden sein. Nun kann man erstens, besonders zum Färben von Wolle und Seide, das Natronsalz der schon im V. Abschnitte erwähnten Indigblaudisulfosäure, das sogenannte Sächsischblau, verwenden, indem man entweder durch das mit seiner wässerigen Lösung hergestellte Blaubad die blos gereinigten oder vorerst noch mit Thonerde-, Baryt- oder Zinnoxydul gebeizten Fasern hindurchzieht. Doch befindet sich in diesem Falle die Farbsubstanz nicht mehr in ihrem ursprünglichen Zustande, sondern in Form eines mit neuen Eigenschaften behafteten Derivates.

Seitdem die Bildung des Indigblaus auf künstlichem Wege gelungen ist, kann man den Farbstoff direct auf der Faser erzeugen, indem man beispielsweise das Zeug mit einer gemeinschaftlichen Lösung von orthonitrophenylpropiolsaurem Natron, Soda und Traubenzucker tränkt oder bedruckt, und nach dem Trocknen dasselbe dämpft, worauf man ein sehr schönes Blau hat, welches sich mit anderen Dampffarben combiniren lässt.

Was uns aber hier besonders interessirt, das ist die Anwendung der so wichtigen Eigenschaft des Indigotins $C^{16}H^{10}N^2O^2$ mit so überaus grosser Leichtigkeit Wasserstoff aufzunehmen, das heisst in seinem Moleküle zu fixiren und sich dadurch in jenes farblose Derivat von der Formel $C^{16}H^{12}N^2O^2$ um-

zuwandeln, welches den Namen Indigweiss trägt. Dieses löst sich überaus leicht mit goldgelber Farbe in den Lösungen der Alkalien: Aetzkali, Aetznatron und Ammoniak, sowie der alkalischen Erden, besonders Aetzkalk auf, um sich hernach durch die Einwirkung von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf diese Lösungen, durch Wegnahme des hinzuaddirten Wasserstoffs wieder in Indigotin zurückzuverwandeln, welches als eine in den alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz sich ausscheidet. Zieht man durch die in einem Kessel oder in einer Kufe, cuve, vorher bereitete alkalische Indigweisslösung oder Küpe, deren richtige Beschaffenheit man an ihrer schön goldgelben Farbe und an dem auf der Oberfläche abgeschiedenen, von blauen Adern durchzogenen, mit kupferglänzenden Flecken versehenen Schaum, der sogenannten Blume, erkennt, das baumwollene, leinene, wollene oder seidene Zeug hindurch, so wird dasselbe von der Küpe vollständig durchdrungen, so dass nachher beim Aussetzen an die Luft das aus dem Indigweiss durch Wiederwegnahme der zwei Wasserstoffatome aus je einem Moleküle gebildete unlösliche Indigblau in den Poren der Faser eingeschlossen und durch starke Adhäsion fixirt bleibt, das sogenannte Küpenblau oder bleu cuvé bildend, dessen Solidität freilich noch lange nicht als eine ideale bezeichnet werden kann, da die blaue Rinde von Indigblau auf der Oberfläche der Fasern allmälig abgerieben wird und somit die küpenblauen Gewebe sich mehr oder weniger leicht weiss tragen. Druckt man die verdickte Küpe nur an einzelnen Stellen des Zeuges zur Hervorrufung von Zeichnungen auf, oder malt man damit auf dem Zeuge mittelst des Pinsels, so erhält man nach der Oxydation, das heisst Aufhängen an die Luft, das Pinselblau oder bleu de pinceau. Schlägt man aber das Indigweiss aus der Küpe mit Hilfe eines leicht höher oxydirbaren, also energisch reducirenden, die zu rasche Deshydrogenation oder Oxydation des Indigweisses verhütenden Metalloxyds, wie z. B. des Zinnoxydulhydrats, nieder, druckt man den entstandenen teigigen Niederschlag nach passender Verdickung mit Handmodeln oder mittelst der Rouleauxmaschine auf das Zeug auf, zieht man dieses dann durch ein alkalisches Bad von Kalk- oder Natronlösung, wo das mit dem Indigweiss in unlöslicher Verbindung befindliche Zinnoxydul gegen die mit jenem lösliche Verbindungen bildenden Basen Kalk oder Natron ausgetauscht wird, so dringt nun die mit Indigweiss beladene Kalk- oder Natronküpe in die Faser ein, und es wird nach Rückbildung des Indigblaus durch Oxydation sogenanntes Solidblau, bleu solide, an der Faser anhaften. Druckt man höchst fein gemahlenen Indigo als solchen an einzelnen Stellen des Zeuges zur Hervorrufung von Zeichnungen auf, und reducirt man das Indigblau an diesen Stellen, wo es blos mechanisch haftete, so dass das nun gebildete Indigweiss in die Faser eindringt, so erhält man überall nach geschehener Oxydation an diesen Stellen das Fayenceblau, le bleu faïencé oder bleu faïence. Es interessirt uns jedoch hier nur die Küpe und das Küpenfärben.

Die Reduction des Indigotins zur Küpe bei Gegenwart einer Base kann durch sehr verschiedene Stoffe vorgenommen werden. Ich erinnere an die das Wasser in Gegenwart einer alkalischen Base nahe der Kochhitze zersetzenden und somit Wasserstoff entwickelnden Elemente Zinn, Antimon, Aluminium und Phosphor. Bei Anwendung eines alkalischen Metalles, beispielsweise Kalium oder Natrium, oder ihrer Amalgame, braucht keine Base anwesend zu sein, da ja neben der Bildung des auf das Indigotin einwirkenden Wasserstoffs gleichzeitig diejenige von Aetzkali oder Aetznatron stattfindet, welche das Indigweiss sofort lösen. Wie obige Metalle und der Phosphor, so wirken auch die in höhere Oxydationsstufen umwandelbaren Metalloxyde Eisenoxydul und Zinnoxydul, ferner die höher oxydirbaren, sauerstoffhaltige Radicale enthaltenden, Säuren: Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure, sowie gewisse Sulfüre, wie z. B. Zinn-, Antimon- und Arsensulfür, welche unter dem Einflusse des anwesenden Alkalis oder Kalks dem Wasser den Sauerstoff entziehen, so dass sein Wasserstoff entweicht, während die höheren Sulfüre, die sogenannten Polysulfüre, unwirksam sind und im Gegentheile das Indigblau bei Zusatz zu einer seiner Küpen niederschlagen, indem ihr Mehr

an Schwefel dem Indigweiss die beiden Wasserstoffatome zur Bildung von Schwefelwasserstoff entzieht. Ferner sind zu nennen gewisse organische Substanzen, wie Glucose, Gallussäure; endlich in Gährung, z. B. in Buttersäuregährung befindliche alkalische Flüssigkeiten. Mag man nun dieses oder jenes reducirende Mittel in Anwendung bringen, so wird stets der im Wasser, in der Alkali- oder Kalklösung fein suspendirte Indigo durch den aus dem Wasser frei werdenden Wasserstoff zu Indigweiss hydrogenirt, das sich in der anwesenden Alkali- oder Kalklösung oder, wie bei der Harnküpe, im Ammoniak auflöst. Nur eine kleine Zahl der zahlreichen Reductionsmittel hat jedoch praktische Verwendung gefunden, wobei entweder gewöhnliche oder erhöhte Temperatur erforderlich ist. Als Basen werden Kalk, Kali, Natron oder auch Ammoniak verwendet.

Unter den kalten, besonders für Baumwolle und Leinen angewandten Küpen haben wir in erster Linie die Vitriolküpe, welche mit fein geriebenem Indigo, gelöschtem Kalke und einer kupferfreien Eisenvitriollösung in Folge von Metamorphosen erhalten wird, welche durch die hier stehenden drei Gleichungen auszudrücken sind:

1. $SO^2.O^2.Fe + H^2.O^2.Ca = SO^2.O^2.Ca + H^2.O^2.Fe$
   Eisenvitriol — Kalkhydrat — Gyps — Eisenoxydulhydrat
2. $H^2.O^2.Fe + H^2.O^2.Fe + H.OH + H.OH = H^6.O^6.(Fe^2) + H + H.$
   2 Moleküle des bei der Metamorphose 1) gebildeten Eisenoxydulhydrats — 2 Moleküle Wasser — Eisenoxydhydrat — 2 Atome Wasserstoff
3. $C^{16}H^{10}N^2O^2 + H^2 = C^{16}H^{12}N^2O^2$
   Indigotin — Indigweiss, welches in der überschüssigen Kalklösung aufgelöst bleibt.

Wir haben ferner die Zinkstaubküpe, bei welcher Zinkstaub die Stelle des Eisenoxydulhydrats, respective des Eisenvitriols einnimmt und bei welcher der Kalk durch Natron, Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak ersetzt werden kann; dann die zum Zeugdruck angewandten Zinnsalz- und die Arsen- oder Opermentküpen, bei welchen, im Vereine mit Alkalilösung, bei der ersteren das Zinnsalz, respective das durch das Alkali daraus frei werdende Zinnoxydul, bei der letzteren das den Namen Operment tragende Arsensulfür zur Reduction des Indigblau dient; endlich die Traubenzuckerküpe und die Hydrosulfitküpe von Schützenberger. Hinsichtlich der für Versuche im Kleinen so sehr geeigneten Traubenzuckerküpe braucht man nur in einer 500 Cubikcentimeter haltenden verschliessbaren Flasche je 100 Gramme fein gepulverten Indigos erster Qualität und Traubenzuckers zuerst mit heissem 75procentigem Alkohol zu übergiessen, noch 160 Gramme einer gesättigten alkoholischen Aetznatronlösung und schliesslich bis zum Stöpsel heissen Weingeist zuzufügen. Die Flüssigkeit enthält nach einigem Stehen in der verschlossenen Flasche die alkalische Indigweisslösung, aus der sich nach Abziehen mit einem Heber beim Stehen an der Luft das wieder gebildete Indigoblau in kleinen Nädelchen abscheidet, die man nur noch zu filtriren, mit Alkohol und dann mit verdünnter Salzsäure, sowie schliesslich noch mit Wasser zu behandeln braucht, um das reine Indigblau zu haben. Beim Tränken eines Baumwollzeugstücks in der abgezogenen klaren Küpe und nach Auspressen der überschüssigen Flüssigkeit färbt es sich an der Luft durch Deshydrogenation des Indigweiss im schönsten Indigblau, welches um so lebhafter wird, je öfter das Eintauchen in die Küpe und das Wiederaussetzen an die Luft wiederholt wurde.

Die Hydrosulfitküpe beruht auf der mächtig reducirenden Eigenschaft der durch Schützenberger entdeckten hydroschwefligen Säure H^2SO^2 und ihrer Salze, wie z. B. des Natriumhydrosulfits $NaHSO^2$, das man mit Hilfe von Zinkspähnen und einer frisch bereiteten, mit Schwefligsäuregas gut gesättigten,

concentrirten Lösung von Natriumbisulfit von 35° Baumé darstellt, indem man das Zinkoxyd mit Kalkmilch niederschlägt, oder auch, wie ebenfalls Schützenberger gefunden hat, mit Hilfe der Elektrolyse einer Lösung von Natriumbisulfit an der negativen Elektrode. Fügt man seine Lösung zu einem Gemische von fein gepulvertem Indigo und Aetznatronlösung, so wird das Indigotin rasch in Küpe übergeführt.

Von den warmen Küpen oder Gährungsküpen, welche besonders beim Färben von Wolle und Seide angewandt werden und bei welchen die Hydrogenation des Indigblaus mit Hilfe gährender organischer Ingredienzien, wie Waid, Krapp, Kleie, Runkelrüben, Harn u. s. w. geschieht, glaube ich mit den folgenden drei die wichtigsten zu erwähnen: Es sind 1. die Waidküpe, welche man auch Pastelküpe nennt, weil unter Pastel die beste Sorte des südfranzösischen Waids verstanden wird. Indem der Waid in Gährung kommt, wirft sich das eine der dabei auftretenden Producte, das Wasserstoffgas, auf das Indigotin des Indigos und führt es in Indigweiss über, welches sich im anwesenden Kalkwasser zur Küpe löst. Neben Waid setzt man auch etwas Krapp und Kleie zu. Man hält die Temperatur auf etwa 75°. 2. Die indische Küpe, Soda- oder Potaschenküpe, wo an Stelle des Kalks der Waidküpe Soda oder Potasche, an Stelle des Waids Kleie oder Krapp gesetzt werden, während die Temperatur nicht über 45° zu gehen braucht. 3. Die Harnküpe, bei welcher der gemahlene Indigo nur der Wirkung des faulenden Harnes ausgesetzt wird, wobei das Indigotin zu Indigweiss hydrogenirt und dieses in dem durch Zersetzung des Harnstoffs gebildeten Ammoniak aufgelöst wird. Nun aber, nach Aufzählung des schon Bekannten, gehe ich zu den neuen Thatsachen über.*)

Ich dachte mir, dass in Gegenwart eines Alkalis oder eines Erdalkalis der in der caustischen Lösung fein suspendirte Indigo durch den elektrolytischen Wasserstoff ebenfalls in Indigweiss, das heisst in Indigküpe umgewandelt werden könne, was denn auch in der That der Fall ist. Ich stellte eine lange Reihe von Experimenten mit Indigbrei von verschiedener Herkunft, im Gemische sei es von Aetzalkalien, sei es von Aetzkalk, unter Anwendung verschiedener Apparate, in der Kälte und in der Wärme, sowie bei kürzerer und längerer Einwirkung des galvanischen Stromes an.

Ich mischte z. B., um mit Hilfe der Elektrolyse die alkalische Indigoküpe zu erhalten, 50 Gramm des in den Färbereien zu den Küpen verwendeten feuchten Indigbreis mit 66,7 Gramm des in destillirtem Wasser gelösten Aetzkalis. Mit dieser Mischung füllte ich zu $^5/_8$ ein kupfernes Gefäss *a*, sowie einen darin stehenden porösen Thoncylinder *b* und verband das kupferne Gefäss mit dem negativen Pole der galvanischen Batterie oder der dynamoelektrischen Maschine, während ich in den Inhalt der Thonzelle z. B. einen oben und unten offenen, als positiven Pol dienenden Platincylinder *c* eintauchte. Ich verweise auf Figur 9 a und Figur 9 b auf Tafel II, von welchen die erstere den Apparat ohne, die letztere denjenigen mit Rührvorrichtung *d* vorstellt, welche aus einem vielfach wellenförmig eingebogenen, auf- und ab-

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1884: Séance du 13 février du Comité de Chimie et Séance de la Société du 27 février. Annexe page 11 und Bulletin avril-mai-juin pages 343—346. — Ferner: Séance du Comité de Chimie du 12 mars, annexe page 19; séance du 14 mai, page 42.

Elektrotechnische Rundschau 1884, Nr. 7, April, Seiten 100—102.

Electricien 1884, Nr. 71, 15 mars; Nr. 83, 15 Sept.

Zeitschrift für Elektrotechnik, herausgegeben vom elektrotechnischen Vereine in Wien, II. Jahrgang 1884, 5. Heft, Seiten 134—136; 18. Heft, Seiten 556—558. — III. Jahrgang 1885, 6. Heft, Seiten 161—164.

Dingler's polytechn. Journal: 1884, Band 251, Seite 465; Band 253, Seiten 245—252.

Centralblatt für die Textilindustrie, Berlin: Jahrgang XV 1884, Seiten 200, 521, 751, 752, 775, 776, 777.

wärts, sowie um die Thonzelle herum bewegbaren, oben und unten offenen, starken kupfernen Cylinder besteht, der somit nicht nur als Rührvorrichtung, sondern auch zur Vergrösserung der Elektrodenoberfläche dient. Ich liess den galvanischen Strom unter fortwährendem Umrühren und unter Erwärmen bis zur Kochhitze vorerst während $^5/_4$ Stunden hindurchgehen. Am negativen Pole, also im kupfernen Gefässe, zeigte sich starke Wasserstoffentwicklung und so starke Schaumbildung, dass, wäre das kupferne Gefäss mehr angefüllt gewesen, dessen Inhalt übergelaufen wäre. Sehr bald zeigte sich der charakteristische Geruch der Indigküpe und an deren Oberfläche der bekannte Indigkupferglanz. Doch war die Küpe noch nicht ganz entwickelt und das Indigblau nur erst zum Theile in Indigweiss verwandelt. Als aber der Strom, ebenfalls unter Erwärmen, noch fernere $^5/_4$ Stunden durchgeleitet worden war, gelangte ich beim nachherigen Färben, das heisst beim Eintauchen von Baumwollzeug und Aushängen desselben an die Luft zu einem ziemlich lebhaften Blau, dessen Nüance nicht ganz frei von einem graulichen Stich war, weil wohl ein Theil des Indigweiss noch weiter hydrogenirt oder sonst verändert worden war.

Bei einem zweiten, mit demselben Apparate angestellten Versuche, welcher jedoch nur zwei Stunden gedauert hatte und bei welchem continuirlich umgerührt wurde, erhielt ich eine schöne gelbe Küpe, welche sich an der Luft rasch mit dem charakteristischen schimmernden Häutchen von Indigblau überzog und mit welcher sich Baumwollzeug ebenso schön und ebenso solid indigblau wie mit den verschiedenen schon längst bekannten Indigküpen färben liess.

Am positiven Pole findet bei solchen Versuchen ebenfalls Gasentwicklung und Schaumbildung, doch nur in geringem Maasse und infolge anderer Metamorphosen, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin, statt. Statt des angegebenen Apparates habe ich mich bei diesen Elektrolysen auch des auf den Tafeln IV Fig. 11 a und 11 b und V Fig. 12 skizzirten und bereits im Abschnitte VI beschriebenen Apparates mit Platinkessel und Platinrührcylinder als negative Elektrode und mit beidseitig offenem Platincylinder als positive Elektrode bedient. Auch den Apparat Fig. 14 auf Tafel VII habe ich angewandt.

Bei einem anderen Versuche bediente ich mich des auf Tafel I Fig. 6 skizzirten Apparates, wo die mit derselben Mischung von Indigbrei und sehr concentrirter Aetzkalilösung gefüllte und als negative Elektrode dienende Silberschale *a* in dem erwärmten Kieselguhrbade *c* ruhte und der als positive Elektrode dienende Platinstreif *b* nur einige Millimeter tief in den Inhalt der Schale eintauchte. Der Strom wurde unter starkem Erwärmen während einer Stunde durchgeleitet, wobei sehr starker Schaum auftrat und die Silberschale sehr leise schwarz anlief, was auch bei Anwendung einer Platinschale zu geschehen pflegt. Ein Färbversuch mit Baumwollzeug ergab kein Resultat. Nun wurde der Versuch noch während zwei weiteren Stunden fortgesetzt, wobei, um die Entwicklung der Küpe zu verfolgen, nach einander sechzehn Baumwollstreifchen gefärbt wurden, welche sich mehr oder weniger stark und reinblau färbten. Die Küpe war unstreitig zu stark aetzkalihaltig und die Vorrichtung des nur eben eintauchenden positiven Platinblechs ungenügend.

Bei einem vierten Versuche befand sich ein Gemisch von 5 Grammen desselben Indigbreis mit einer Lösung von 5 Grammen Aetznatron in einer als negative Elektrode dienenden und in einem Kieselguhrbade stehenden Platinschale, während ein als positive Elektrode dienender, unten und oben offener Platincylinder in blosser Aetznatronlösung stand, welche den porösen, auf dem Boden der Platinschale stehenden Thoncylinder anfüllte, so dass die Vorrichtung ausser dem dort weggelassenen, durch eine Asbestplatte ersetzten Kieselguhrbade wie eine der Hälften von Figur 13 Tafel VI aussah. Der Strom ging unter Erwärmen während 2 Stunden durch, wobei ein starker Schaum und ein irisirendes Häutchen an der Oberfläche der Flüssigkeit auftraten und eine grüne Küpe gebildet wurde, in welcher ich zweimal färbte, ein Mal nach $1^1/_2$stündiger, ein anderes Mal nach 2stündiger Dauer der Elektrolyse, wobei ich zu einer wenigstens hellen blauen Färbung des Baumwollzeuges gelangte.

Zu einer Reihe von Versuchen bediente ich mich eines aus einer anderen Fabrik stammenden Indigbreis, und mischte davon 750 Gramme mit einer Lösung von 750 Grammen Aetzuatron in zwei Litern Wasser. Ich erhielt in demselben Apparate wie beim vorigen Versuche nach zweistündiger Elektrolyse unter Erwärmen, unter starker Schaumbildung und Auftreten des Indigblauhäutchens, eine lebhaft grüngelbe Küpe. Schon nach den ersten $1^1/_2$ Stunden nahm ein blos ein einziges Mal während 5 Minuten eingetauchtes Baumwollzeug eine ziemlich lebhafte blaue Färbung an.

Bei einem anderen Versuche unter Anwendung des Apparates Fig. 9, *b* Tafel II, wo aber die positive Platinelektrode *c* durch ein compactes cylinderförmiges Kohlenelement ersetzt war, erhielt ich unter sehr fleissigem Umrühren und unter Erwärmen schon nach 40 Minuten eine solche Küpe, dass nur zwei Minuten lang eingetauchtes Baumwollzeug beim Herausziehen starken Indigglanz zeigte und, an die Luft gehangen, ziemlich lebhaft blau wurde. Nach 49 Minuten dauernder Operation zeigte zwei Minuten lang eingetauchtes Zeug beim Herausnehmen sofort noch stärkeren Indigglanz und wurde an der Luft ziemlich lebhaft und gleichförmiger blau. Nach einstündiger Elektrolyse hatte das eingetauchte Zeug starken Indigglanz, und nach Aussetzen an die Luft und nach gehörigem Waschen schöne dunkelblaue Farbe. Nach einer Dauer der Operation während 1 Stunde und 40 Minuten wurden zwei Baumwollzeugmuster bei zehn Minuten langem Eintauchen, Aussetzen an die Luft und nach zweimaligem Wiederholen dieser beiden Operationen dunkelblau gefärbt. Beim jeweiligen Herausnehmen aus der Küpe waren sie stark indigglänzend. Als nach Beendigung der Elektrolyse, die im Ganzen $1^3/_4$ Stunden gedauert hatte, noch drei weitere Baumwollzeugmuster eine halbe Minute eingetaucht wurden, färbten sie sich an der Luft mittel- bis dunkelblau.

Durch ein Gemisch von Aetznatronlösung mit Indigbrei, welcher aus einer wiederum anderen Fabrik stammte, leitete ich unter Erwärmen den Strom während einer halben Stunde, wonach die Küpe gebildet war. Beim Eintauchen von Baumwollzeug während 5 Minuteu wurde dasselbe gelbgrün, beim darauffolgenden Aussetzen an die Luft lebhaft blau. Ein zweites Baumwollzeugmuster, welches drei Male je während 5 Minuten eingetaucht, zwischen hinein 2 Male je während 5 Minuten, und schliesslich vor dem Trocknen eine Stunde der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt worden war, sah dunkelblau aus. Bei längerem Durchleiten des Stromes nahm die Stärke der Küpe nicht zu, sondern im Gegentheile ab.

Aber auch in der Kälte habe ich Versuche angestellt, von welchen ich zwei erwähnen will. Zu dem ersten Versuche bediente ich mich einer auf einer isolirenden Glasplatte ruhenden, als negative Elektrode dienenden, mit dem Gemische von Indigbrei und Aetznatronlösung gefüllten Platinschale, in welcher wiederum ein poröser, nur mit Aetznatronlösung gefüllter und das als positive Elektrode dienende Platinblech enthaltender Thoncylinder stand. Schon der sich bildende sehr starke Schaum zeigte die Bildung der Küpe deutlich an. Nach zweistündiger Einwirkung des Stromes färbte sich Zeug nach einmaligem Eintauchen während 5 Minuten und nach Aussetzen an die Luft ziemlich lebhaft blau, nach nochmaligem, ebensolange dauerndem Eintauchen sehr lebhaft blau. Nach dem Färben wurde die Küpe nur unvollkommen bedeckt, war aber dennoch am anderen Tage noch grün. Freilich waren unter dem Mikroskope eine Menge suspendirter blauer Indigotheilchen sichtbar. Bei zweimaligem Eintauchen in die Küpe und Aussetzen an die Luft nahm Baumwollzeug noch eine schwache, aber lebhafte und reine blaue Färbung an. Hierauf wurde die Mischung wiederum während zwei Stunden in der Kälte der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Nach kurzer Zeit war der Schaum wiederum da, und die Küpe schimmerte indigoblau. Die Wirkung des Stromes während zwei Stunden hatte wohl etwas zu lange gedauert, weshalb der Schaum grünlichblau aussah. Die Küpe selbst war grün. Beim Färben liess sich ein ziemlich dunkles Blau erhalten.

Bei dem zweiten Versuche befand sich dasselbe, aber mit der doppelten Wassermenge verdünnte Gemisch von Indigbrei und Aetznatronlösung in niederer Schichte in einer geräumigen als negative Elektrode dienenden Bleiwanne, in welcher in der Mitte eine mit Aetznatronlösung gefüllte Thonzelle stand, in welcher eine als positive Elektrode dienende Bleiplatte bis auf den Boden eintauchte. Der Strom ging während $^3/_4$ Stunden in der Kälte durch. An der Oberfläche der trüben Flüssigkeit zeigte sich hier und da das charakteristische Indigohäutchen. Baumwollzeug färbte sich in der erzielten Küpe ziemlich stark dunkelblau mit etwas graulichem Stiche. Der Strom wurde hernach nochmals während zwei Stunden in der Kälte durchgeleitet, worauf sich das Zeug zwar schöner und lebhafter, aber heller blau färbte.

Zwei andere Versuche stellte ich in anderer Weise an. Beim ersten nämlich befand sich das Gemisch von Indigbrei und Aetznatronlösung in einem ziemlich weiten Becherglase, auf dessen Boden eine Schicht von kleinen arsenfreien Zinkstäbchen aufgehäuft war, mit welcher der zum negativen Pole führende Platindraht in Berührung gebracht wurde. In dem Glasgefässe stand eine mit Aetznatronlösung gefüllte Thonzelle, in der einige Zinkstäbchen standen, welche durch Platindrähte mit dem positiven Pole der dynamoelektrischen Maschine in Verbindung gebracht wurden. Ich leitete den Strom während zwei Stunden in der Kälte durch, wobei sich viel Schaum bildete und eine grüngelbe Küpe auftrat, in welcher sich Baumwollzeug lebhaft und ziemlich dunkelblau färbte. Bei einem zweiten Färbversuche entstand eine schönere, aber hellere blaue Färbung.

Bei dem zweiten Versuche brachte ich in zwei gleich grosse Bechergläschen je dieselbe Menge desselben Gemisches von Indigbrei und Aetznatronlösung, ferner in beide noch je eine gleiche Menge arsenfreier Zinkstäbchen. Die in dem einen Gefässe *a* befindlichen Zinkstäbchen waren an ihrer Oberfläche vollständig rein, die in dem anderen *b* aber waren vorher mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure und etwas Platinchlorid mit einer dünnen, schwarzen Schicht von fein zertheiltem Platin überzogen worden.

Nun zeigte sich in *a* erst nach 7 Minuten, in *b* sofort geringer Schaum. Nach Verlauf von $2^1/_2$ Stunden war in *a* ein ziemlich starker Schaum, welcher jedoch nicht überlief; in *b* war so viel Schaum, dass er über den Rand des Glases herunterlief. Beim Färben mit den beiden Hälften des in Mutter-Küpen verwandelten Gemisches von Indigobrei und Aetznatronlösung erhielt ich, nach Verdünnen, ein dunkles Blau.

Aus meinen oben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Hydrogenation des Indigblaus zu Indigweiss schon in der Kälte geschehen kann, dass aber bei gewöhnlicher Temperatur die Elektrolyse, das heisst die Hydrogenation des Indigblaus zu Indigweiss auf elektrochemischem Wege nur sehr unvollkommen und die in der Kälte erhaltene Küpe viel schwächer als jene ist, zu welcher man durch die bei höherer Temperatur angestellte Elektrolyse gelangt. Am schnellsten geht die Hydrogenation des Indigotins auf elektrolytischem Wege in der Siedehitze von statten, woselbst erst die Wasserstoffentwicklung eine minime wird oder ganz aufhört, was nothwendig ist, damit der Wasserstoff nicht, anstatt eine Action auf das Indigotin auszuüben, in die Luft sich unnützer Weise verliere.

Es darf aber der Strom, wie aus den nun folgenden Versuchen hervorgehen wird, nicht zu lange einwirken, weil durch eine verlängerte Einwirkung desselben, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme, auf die auf verschiedensten Wegen bereiteten Indigküpen das Indigweiss weitere Metamorphosen erleidet und am Ende einer kürzeren oder längeren Zeit durch zu lange dauernde Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs zerstört wird, wodurch auch die Küpe ihre Kraft schliesslich ganz verliert.

Auch bei den schon lange in der Praxis eingeführten und vielfach studirten Küpen bieten sich doch gewiss noch oftmals Schwierigkeiten verschiedener Art dar; es könnten Fragen, welche in bohem Maasse die elektrolytische Küpe berühren, für die Anfangs genannten schon lange in der Praxis eingeführten und bewährten Küpen erhoben werden. Auch bei diesen muss man Obacht geben, dass der Reductionsprocess mit Vorsicht geleitet, dass gewissen Bedingungen für jede besondere Art von Küpe Rechnung getragen und dass der Punkt, wo das Indigweiss gebildet ist, nicht überschritten werde, damit sich die Ausbeute so viel wie möglich derjenigen Menge von Indigweiss nähere, welche laut Theorie aus der Menge von Indigotin zu erwarten ist, welche sich in der zur Darstellung der Küpe angewendeten Indigomenge befindet.

Nun aber lasse ich die Beschreibung einiger Versuche folgen, welche beweisen, dass durch eine verlängerte Einwirkung des galvanischen Stromes, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme auf die verschiedenen Indigoküpen das Indigweiss weitere Metamorphosen erleidet und dass die Indigoküpe am Ende einer kürzer oder länger dauernden Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs sogar zerstört wird.

Einen ersten Versuch stellte ich mit einer guten grüngelben Küpe an, welche ich selbst mit Indigobrei, Kalkmilch und Zinkpulver durch gegenseitige Einwirkung während 24 Stunden dargestellt hatte, und welche nach Verdünnen Baumwollzeug schön lebhaft dunkelblau färbte. In einer eisernen mit Kieselguhr gefüllten Schale ruhte eine zur Aufnahme des überlaufenden Schaumes bestimmte Porzellanschale, in welcher wiederum die mit der Küpe gefüllte und als negative Elektrode dienende Platinschale stand. In dieser stand wiederum die mit demselben Gemische gefüllte und das als positive Elektrode dienende Platinblech enthaltende Thonzelle. Ich nahm dieselbe Menge der Mutterküpe wie beim Färbversuche und verdünnte sie mit derselben Menge destillirten Wassers. Dann liess ich während einer Stunde den galvanischen Strom in der Wärme darauf einwirken, worauf die Flüssigkeit an der negativen Elektrode nicht mehr grüngelb, sondern bläulich war. Bei einem Färbversuche entstand nur noch eine sehr hellbläuliche Färbung. Die Küpe war somit fast vollständig zerstört worden. Die noch entstehende bläuliche Färbung hatte graulichen Stich.

Eine andere mir zur Disposition gestellte, an ihrer Oberfläche den schönen Indigkupferglanz zeigende Mutterküpe, welche ich nach Verdünnen mit etwas destillirtem Wasser mit etwas Aetznatron und Traubenzucker zur vollständigeren Hydrogenation auch der letzten Reste von Indigblau erwärmte, wurde bei halbstündigem Durchleiten des Stromes unter Erhitzen zerstört, so dass sich Baumwollzeug hernach nur noch sehr hell bläulich färbte. Als Apparat diente eine Platinschale als negative Elektrode; in die darin befindliche Küpe tauchte ein Platinblech als positive Elektrode nur wenig ein. Siehe Fig. 6, Tafel I.

Dieselbe etwas oxydirte Mutterküpe wurde mit Aetzkalilösung gemischt und unter starkem Erwärmen in demselben Apparate wie bei vorigem Versuche während 3 Stunden der Wirkung des Stromes ausgesetzt, wobei starker Schaum auftrat und die Schale schwärzlich anlief. Die Flüssigkeit war hernach nur noch gelblich. Zeug färbte sich damit nach Aufhängen an der Luft und darauffolgenden tüchtigem Waschen nur noch sehr leise bläulich.

Wiederum dieselbe, aber nur mit destillirtem Wasser vermischte Mutterküpe wurde dem Strome während $1^1/_2$ Stunden unter Erwärmen bis fast zum Kochen ausgesetzt. Beim darauffolgenden Färben wurde Baumwollzeug nur noch mittelhellblau gefärbt. Als Apparat diente eine der beiden Hälften von Apparat Fig. 13 Tafel VI. Sowohl Thoncylinder wie Platinschale, welche als negative Elektrode diente, waren mit der Küpe gefüllt. In den Thoncylinder tauchte ein an beiden Enden offener Platincylinder als positive Elektrode.

Eine aus einer anderen Fabrik stammende Küpe wurde eine Stunde lang in der Kälte mit dem Strome in der Uförmigen ausgebauchten Röhre Fig. 8 Tafel II behandelt. Am positiven Pole zeigte sich Entfärbung der

Flüssigkeit, auf dem Bleche ein blauer Niederschlag von Indigotin. Am negativen Pole war die Flüssigkeit noch gelb, aber viel heller wie vor der Elektrolyse; auf dem Bleche war nichts zu bemerken. Es wurde mit gleichen Mengen der Küpe vor und nach der Einwirkung des Stromes gefärbt. Mit der nichtelektrolysirten erhielt ich sehr dunkles Blau, mit der elektrolysirten nur noch mittlere blaue Färbung.

Als durch dieselbe Küpe, in demselben, aber in einem erwärmten Kieselguhrbade stehenden, Apparate während vier Stunden unter starkem, aber nicht bis zur Kochhitze gehendem Erwärmen der Strom geleitet wurde, entfärbte sich die Flüssigkeit am positiven Pole und auf dem Platinbleche zeigte sich ein blauer Absatz, während am negativen Pole die Flüssigkeit nur noch gelblichen Schein hatte und auf dem Bleche nichts zu bemerken war. Mit gleichen Mengen dieser Küpe von vor und nach dem Experimente wurden zwei gleich grosse Baumwollzeugmuster gefärbt, wobei das in die nicht elektrolysirte Flüssigkeit getauchte an der Luft lebhaft dunkel indigoblau wurde, das andere aber, welches in die dem Strome ausgesetzt gewesene Flüssigkeit getaucht wurde, nur eine graulich bläuliche Färbung annahm.

Eine aus einer dritten Fabrik stammende grünlich gelbe Küpe wurde zuerst mit derselben Menge Wasser verdünnt und hierauf während zwei Stunden in der Kälte mit dem Strome behandelt. Am positiven Pole zeigte sich Entfärbung der Flüssigkeit und auf dem Platinbleche ein blauer Niederschlag, während die Flüssigkeit am negativen Pole nur noch gelblichen Schein hatte und auf dem Platinbleche kein Niederschlag bemerkbar war. Während Baumwollzeug in der ursprünglichen Küpe sich lebhaft blau färbte, nahm dasselbe beim Eintauchen in die mit dem Strome behandelte Küpe nach Aussetzen an der Luft und nach gründlichem Auswaschen nur noch eine leise bläuliche Färbung an. Als Apparat diente eine Platinschale als negative Elektrode, eine Thonzelle und ein Platinblech als positive Elektrode.

Durch dieselbe Küpe wurde bei Anwendung der Uförmigen Röhre mit Platinblechelektroden während einer Stunde in der Kälte der Strom geleitet. Am positiven Pole entfärbte sich die Flüssigkeit, während sich auf dem Platinbleche ein blauer Niederschlag gebildet hatte. Am negativen Pole war die Flüssigkeit nachher nur noch gelblich; auf dem Platinbleche war nichts zu bemerken. Vor dem Durchleiten des Stromes färbte die Küpe Baumwollzeug lebhaft dunkelblau, nach dem Durchleiten des Stromes nur noch leise bläulich.

Nun aber möchte ich zum Schlusse dieses Abschnittes noch auf eine Mittheilung aufmerksam machen, welche Herr Prof. Dr. V. Wartha in der Chemiker-Zeitung VIII, Nr. 25 unter dem Titel: „Vorläufige Mittheilung über elektrische Küpen" veröffentlicht hatte, nachdem ich bereits meine ersten Angaben über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung der Indigoküpe publicirt hatte. Als Hauptresultate der Versuche Wartha's, welche darauf hinzielten, auf elektrolytischem Wege Kalk-, Natronkalk-, reine Natron- und Hydrosulfitküpen herzustellen, ergab sich: dass die Elektrolyse selbst durch die stärksten Ströme bei gewöhnlicher Temperatur eine äusserst unvollständige ist, dass die Wasserstoffentwicklung während der Elektrolyse erst bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit aufhört und dass die Reduction des Indigotins nur bei dieser Temperatur schnell vor sich geht, dass man also elektrische Küpen nur auf warmem Wege herstellen kann. Herr Prof. Wartha hält dafür, dass man das Hauptgewicht auf Herstellung von Kalkküpen wegen des praktisch so wichtigen Vortheils der Haltbarkeit derselben legen müsse. Wie aus meinen oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, kann man schon in der Kälte eine Küpe auf elektrochemischem Wege erhalten, welche aber viel schwächer ist als jene, zu welcher man bei höherer Temperatur gelangt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Elektrolyse, das heisst die Hydrogenation des Indigblaus zu Indigweiss auf elektrochemischem Wege nur sehr unvollkommen. Man muss bei erhöhter Temperatur, selbst in der Siedehitze arbeiten, wo, wie auch Herr Prof. Wartha gefunden hat, die Hydrogenation des Indigotins schnell von Statten geht. Die Behauptung des Herrn Wartha,

dass bei den warmen Küpen zu befürchten sei, dass die Hydrogenation des Indigotins den Punkt überschreite, wo das Indigweiss sich gebildet hat, muss ich ebenfalls bestätigen, denn auch meine Versuche haben bewiesen, dass durch eine verlängerte Einwirkung des galvanischen Stromes, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme auf die verschiedenen Arten von Indigküpen das Indigweiss weitere Metamorphosen erleidet und dass die Indigoküpen am Ende einer kürzer oder länger dauernden Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs sogar zerstört werden.

Indem ich zeigte, dass man zu der Indigküpe auch mit Hilfe des galvanischen Stromes, das heisst mit Hilfe des Wasserstoffs, welcher sich an der negativen Elektrode entwickelt, gelangen kann, habe ich damit durchaus nicht behaupten wollen, dass diese Bereitungsweise heute schon von praktischer Bedeutung sei. Ich habe einfach die Thatsachen mitgetheilt, welche ich gefunden hatte und überlasse das Weitere der Zukunft. In der Praxis handelt es sich um verschiedenartige Punkte, welche der nach Neuem ausspähende Theoretiker nicht in den Vordergrund stellen soll; ich meine in erster Linie auch den Kostenpunkt. Bei Anstellung neuer Versuche darf man sich nicht gleich von vornherein durch eine Masse von praktischen Einwendungen und durch alle möglichen „aber" abschrecken lassen. Meine Arbeit sah ich dadurch belohnt, dass sie bei meinen Collegen Interesse erweckt hatte und besonders die durch meine Versuche verursachten Mittheilungen und Bemerkungen von Herrn Prof. Wartha*) waren für mich eine neue Anregung zu nochmaliger Prüfung gewisser Punkte, hinsichtlich welcher wir nun, so hoffe ich, einig sind.

Gewiss ist die Bereitung der Indigoküpe auf elektrochemischem Wege noch weit von ihrem Eintritte in die Praxis entfernt. Aber das, was wir davon schon wissen, ist wenigstens ein Anzeichen, dass es sich der Mühe lohnt, die Versuche fortzusetzen, durch welche wir dann vielleicht auf einen besseren Weg und zu Resultaten geführt werden, welche der Aufmerksamkeit des Praktikers würdig sind. Ich gehöre durchaus nicht zu den Sanguinikern, welche die Elektricität, dieses Schoosskind der Neuzeit, überall in Mitwirkung gezogen und durch sie andere zur Erreichung dieses und jenes Zweckes bisher angewandte Kräfte bei Seite geworfen sehen möchten. Ich glaube aber, dass es im Interesse der Wissenschaft und ihrer Anwendungen in den Künsten und Gewerben ist, wenn diesem Gebiete der Physik, und besonders auch seinen möglichen Anwendungen nach verschiedenen praktischen Seiten hin, immer mehr und mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird. Später wird auch hier wie auf allen Gebieten die Spreu vom Weizen getrennt werden.

Ueber die Bildung der Indigoküpe auf dem Zeuge selbst mit Hilfe des galvanischen Stromes und über die dadurch bewirkte Blaufärbung des Zeuges werde ich im nächsten Abschnitte unter anderem zu reden haben.

---

*) Chemiker-Zeitung VIII, Nr. 25.
Centralblatt für Textilindustrie XV, Seite 521 und 522.

IX.

Ueber Erscheinungen, welche in Gegenwart der mit Lösungen von Elektrolyten getränkten, gebleichten oder gefärbten Fasern beim Durchleiten des galvanischen Stromes an der positiven oder negativen Elektrode stattfinden.*)

Von nun an werden wir es mit Erscheinungen zu thun haben, welche darauf beruhen, dass die an der einen oder anderen Elektrode stattfindenden Reactionen in Gegenwart von Textilfasern, auch von Papier, Pergamentpapier und anderen capillaren Medien, auf und in den Fasern, also bei innigem Contakt der Lösungen der Elektrolyten mit den Fasern stattfinden.

Statt also, wie wir es bisher gethan hatten, den galvanischen Strom blos auf die Lösungen einwirken zu lassen, so dass sich die entstandenen Produkte an der einen oder anderen Elektrode absondern oder in der Flüssigkeit auflösen, wollen wir denselben bei unseren zukünftigen Experimenten auf die mit den Lösungen der Elektrolyten getränkten vegetabilischen und animalischen Textilfasern, auf damit getränkte Baumwoll-, Leinen-, Woll-, Seiden- oder gemischte Zeuge, oder auch auf Papier oder Pergamentpapier einwirken lassen. Die Farbstoffe werden sich also in Gegenwart von Fasern bilden, welche sofort ihre Anziehung auf dieselben ausüben werden. Beim Tränken der Fasern mit Lösungen von Stoffen, bei deren Elektrolyse bleichende Pro-

---

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse: Tome L, II, 1882, Seiten 270—276: Première note sur un nouvel emploi de l'Electrolyse dans la teinture et dans l'impression. Contenu des deux plis cachetés No. 345 et 346, déposés par Mr. le Dr. Fr. Goppelsroeder le 29 mars et le 22 avril 1882, et ouverts dans la séance mensuelle de la Société industrielle du 27 avril. — Comité de Chimie, Séance du 10 mai 1882, annexe 52, —

Electricien, Paris, 1882, Tome III, Seiten 423—428. —

Dinglers polytechnisches Journal, 1882, Band 245, Seiten 225 etc. —

Elektrotechnisches Jahrbuch der elektrotechnischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M., 1883; erster Bericht über die Thätigkeit der Gesellschaft vom 3. Februar 1881 bis 28. Mai 1883; Mittheilungen No. 7 von Prof. Goppelsroeder, verlesen in der Jahres-Sitzung vom 7. Jan. 1882 durch Herrn Hofrath Th. Stein, unter Vorweisung von Mustern. Siehe Seiten 111—119 und speciell 117—119.

Centralblatt für die Textil-Industrie, Berlin, 1883, XIV. Jahrgang, No. 6, Seiten 122 und 123 und No. 7, Seite 146. —

dukte auftreten, werden diese ihren bleichenden Einfluss auf die Fasern ausüben. Wieder in anderen Fällen wird die Cellulose der Baumwolle oder des Leinen in Oxycellulose verwandelt werden. Wenn aber gefärbtes Zeug mit der Lösung von solchen Elektrolyten getränkt wird, bei deren Zersetzung durch den galvanischen Strom Produkte auftreten, welche den Farbstoff zerstören, so erhalten wir dessen Aetzung (le rongeage), und setzen wir der Lösung eines auf solche bleichende Weise wirkenden Elektrolyten noch einen jener zahlreichen zu Farbstoffen führenden, also zu der Klasse der farbstoffbildenden Körper oder der Chromogene gehörenden Stoff hinzu, wie zum Beispiele Anilinsalz, so tritt gleichzeitig mit der Wegätzung der alten Farbe die Bildung einer neuen Farbe, wie zum Beispiele des Anilinschwarz, auf. Unter gewissen Umständen kann auch ein aufgefärbter oder aufgedruckter Farbstoff in einen anderen, zum Beispiele Türkischroth bei Anwendung der angesäuerten Lösung eines salpetersauren Salzes in das von Strobel aufgefundene und von Rosenstiehl näher untersuchte orangenfarbige Nitroalizarin übergeführt werden.

Wir werden aus Beispielen ersehen, dass wir nicht nur die Fasern zu färben oder an einzelnen Stellen mit farbigen Zeichnungen zu versehen, in anderen Fällen die Cellulose in Oxycellulose zu verwandeln, sondern auch gefärbte Stoffe an einzelnen Stellen anders zu nuanciren oder sogar zu bleichen und gleichzeitig neben dem Bleichen neue Färbungen, also weisse oder in neuer Nüance gefärbte Zeichnungen auf farbigem Grunde hervorzurufen im Stande sind

Schon bei Beginn meiner ersten elektrolytischen Versuche konnte ich beobachten, wie die als Conductor, zum Beispiele bei Anwendung der Apparate Fig. 1 und 2, Tafel I, benützten Textilfasern, baumwollene Dochtbündel, Baumwoll- oder Leinwandzeugstreifen, Seidensträhnchen oder Wolle, auch Bündel von Filtrirpapier, welche natürlich vor Einnahme ihrer Stellung mit der Lösung des Elektrolyten getränkt worden waren, sich sowohl da, wo sie diejenige Elektrode berühren, an welcher einer oder mehrere Farbstoffe sich bilden, eine mehr oder weniger starke Färbung annehmen, und wie auch an den nicht mit der Elektrode in Berührung stehenden Stellen diese sich färben, auch ausserhalb der Flüssigkeit, in Folge der Capillarität. Man kann manchmal eine Reihe von Nuancen nebeneinander und nacheinander wahrnehmen; doch ist von einer gleichförmigen Färbung hier keine Rede. Wohl aber lässt sich eine solche mit Hilfe des Verfahrens, welchem wir nun unsere Aufmerksamkeit schenken wollen, erreichen. Von jenen nebensächlichen, während der Elektrolyse von Chromogenlösungen in den angewandten Conduktoren stattfindenden Färbungen will ich nur ein Beispiel erwähnen. Nehmen wir an, dass die Elektrolyse einer Anilinsalzlösung, sei es im Apparate Fig. 1 oder Fig. 2 Tafel I vorgenommen werde, und dass der Conduktor *e* im ersteren Falle ein Dochtbündel, im letzteren Falle ein ebenfalls in beide Zellen eintauchendes Baumwollzeug sei, so werden sich Dochtbündel und Zeug auf derjenigen Seite färben, welche der positiven Elektrode, an der die Farbstoffbildung in diesem Falle stattfindet, entspricht. Auf der anderen Seite bleiben sie ungefärbt und werden hier höchstens ausserhalb der Flüssigkeit, da wo der atmosphärische Sauerstoff auf das Anilinsalz einwirken kann und wenn diese Einwirkung lange genug dauerte, eine schwache röthliche Färbung zeigen, welche mit der Elektrolyse durchaus nichts zu schaffen hat. Auf der positiven Elektrodenseite hingegen treten alle diejenigen Färbungen auf, welche den durch Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf die Anilinsalze entstehenden Farbstoffen entsprechen. In analoger Weise erhält man bei der Elektrolyse der anderen ebenfalls zu Farbstoffen führenden aromatischen Substanzen. Färbungen der Conduktoren von anderen Nüancen.

Wir gehen aber nun zur Besprechung derjenigen Erscheinungen über, welche den Gegenstand dieses Abschnittes bilden sollen und welche wir in verschiedene Unterabtheilungen einreihen wollen.

A.

Ueber Bildung der Indigoküpe auf dem Zeuge selbst mit Hilfe des galvanischen Stromes und dadurch bewirkte Blaufärbung desselben.*)

Da ich im letzten Capitel VIII, Abschnitt B, von der Darstellung der Indigoküpe auf elektrochemischem Wege gesprochen und gezeigt habe, wie man die Indigoküpe bereiten kann, indem man den galvanischen Strom auf ein Gemisch von fein geriebenem Indigbrei und einer wässerigen Lösung von Aetzalkali oder Aetzkalk einwirken lässt; wie man das Zeug entweder erst in der fertig bereiteten Küpe oder schon während des Durchleitens des Stromes färben kann, so dass das durch Hydrogenation des Indigblaus an der negativen Elektrode gebildete Indigweiss in alkalischer Lösung, als Küpe, sofort in die Faser dringt, um sich hernach an der Luft wieder in blau zu verwandeln, welches in ziemlich solider Weise fixirt bleibt, so will ich nun zuerst davon reden, wie man mit Hilfe des galvanischen Stromes die Indigoküpe auf den Textilfasern selbst erzeugt, so dass diese im Augenblicke der Bildung der Küpe davon durchdrungen werden und beim Aussetzen des Zeuges an die Luft das Indigweiss sich wieder in blau verwandelt, welches ebenso solid wie das durch die gewöhnliche Küpenfärberei erhaltene auf den Textilfasern fixirt ist.

Bei meinen vielen Versuchen verwendete ich eine Mischung von fein geriebenem Indigo verschiedener Herkunft mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron oder Aetzkalk in den in den Fabriken selbst gebräuchlichen Gewichtsverhältnissen. Mit diesem Gemische tränkte ich das weisse Zeug, welches blau gefärbt werden sollte. Dann legte ich das getränkte Zeug auf eine Metallplatte oder auf ein Metallblech, welche auf einer Kautschukplatte lagen und die eine Elektrode bildeten. Auf das Zeug legte ich eine zweite Metallplatte oder ein zweites Metallblech, welche die andere Elektrode bildeten. Diese zweite Elektrode war entweder unbeweglich oder wurde auf dem Zeuge hin und her bewegt, so dass die verschiedenen Stellen des Zeuges abwechslungsweise davon berührt wurden. Als bewegliche Elektrode dienten nicht nur Metallblätter und Metallplättchen, sondern auch kleine metallische Wälzchen. Zu den Elektroden verwendete ich Gold, Platin, Blei, Zink, Kupfer, Silber, Stahl, Messing, englisches Metall, Kohle u. s. w. Sobald nun der Strom hindurch geht, wird das Indigblau zu Indigweiss hydrogenirt, so dass sich gelbe oder grüngelbe Küpe bildet, was man schon äusserlich an dem Kupferindigglanz und an dem Küpengeruch erkennt. Da aber das Zeug in einer Anzahl von Versuchen auf der Anode oder positiven Elektrode, in einer anderen auf der Kathode oder negativen Elektrode ruhte, so zeigte sich der Haupteffekt der Hydrogenation des Blau einmal auf der unteren, ein andermal auf der oberen Seite des Zeuges, je nach der Stellung der

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse; Procès verbal de la Séance mensuelle du mois de juin 1884, annexe page 55, und Procès verbal du Comité de Chimie, séance du 10 juillet 1884, annexe pages 66 u. 67. —

Electricien, Paris, 1884, Tome VIII, pages 248—249. —

Dingler's polytechnisches Journal 1884, Band 253, Seite 381. —

Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien, III. Jahrgang, 1885, VI. Heft, Seite 164. —

Centralblatt für die Textilindustrie, Berlin, XV. Jahrgang, 1884, No. 35, Seiten 872—873.

beiden Elektroden. Setzte ich schliesslich das auf solche Weise von einer Indigoküpe durchdrungene Zeug der Einwirkung der Luft aus, so war dasselbe auch nach tüchtigem Waschen solid indigoblau gefärbt.

Ich behaupte durchaus nicht, dass die hier mitgetheilte Thatsache sich jetzt schon in der Praxis anwenden lasse, wenn auch die Schwierigkeiten nicht zu gross sind. Man brauchte blos das mit dem Gemische von Indigbrei und Aetzalkali- oder Aetzkalklösung getränkte Zeug zum Beispiele zwischen zwei Metallcylindern hindurchgehen zu lassen, von welchen der eine die positive und der andere die negative Elektrode bildet, und dann das Zeug der Einwirkung der Luft auszusetzen, wodurch die Deshydrogenation des Indigweiss, die Regeneration des Indigblaus in Gegenwart der Textilfaser stattfinden würde. Das Zeug würde nach tüchtigem Waschen solid blau gefärbt sein. An einzelnen Stellen des auf solche Weise blau gefärbten Zeuges könnte man mit Leichtigkeit, ebenfalls auf elektrochemischem Wege, weisse Aetzungen und selbst neue Färbungen hervorrufen, wie wir das später sehen werden. Man könnte vielleicht auch das Zeug vor der elektrochemischen Operation an gewissen Stellen mit Reserven für weiss oder für bestimmte Färbungen bedrucken.

Von den vielen Versuchen, welche ich mit Mischungen von Indigobrei von verschiedener Herkunft und mit Lösungen der verschiedenen Aetzalkalien oder des Aetzkalks angestellt habe, will ich nur einige als Beispiele beschreiben.

Bei Anwendung einer, siehe Fig. 16, Tafel VIII, auf einer Kautschukplatte A liegenden und als negative Elektrode dienenden Bleiplatte B, sowie eines goldenen oder platinenen Stifts oder Goldstücks D, welche die positive Elektrode bilden, bemerkt man auf der Bleiplatte B gerade unter der Stelle und um dieselbe herum, wo die positive Elektrode das getränkte Zeugstück C berührt hatte, den Purpurindigoglanz und die Regenbogenfarben der Küpe. Da wo der Stift das Zeug berührt, wird dieses dunkelblau indigoglänzend, und da, wo das Goldstück gelegen hat, küpengelb mit der dunkelindigoblauen glänzenden Kopie des Goldstückes. An der Luft werden die Schriftzüge und Zeichnungen, welche man mit dem Metallstift erhalten hat, sowie die Münzabdrücke dunkelblau auf hellblauem Grunde. Nach dem Waschen und Trocknen des Zeugs sind auf der unteren Fläche, welche die negative Elektrode berührte, die Schriftzüge, Zeichnungen und Münzabdrücke viel schärfer als auf der oberen Fläche zu sehen. Bildet die Bleiplatte B die positive Elektrode und legt man auf das Zeug Platinbleche als negative Elektroden, so sind diejenigen Stellen der Bleiplatte, welche sich gerade unter den negativen Elektroden befanden, braun gefärbt. Das Zeug ist nach Aushängen an die Luft und nach dem Trocknen auf seiner oberen Fläche ziemlich dunkelblau gefärbt, auf seiner unteren Fläche und genau unter den negativen Elektrodenblechen grüngelb.

Bei einem anderen Versuche, siehe Fig. 17, Tafel VIII, lag auf der Kautschukplatte A ein Platinblech B als negative Elektrode. Das hierauf befindliche Zeugstück c c c c war zum Theil von einer Glasplatte E bedeckt. Beim Berühren des Zeuges an einer offen liegenden Stelle mit einem Platinstift D, welcher die positive Elektrode bildet, bemerkt man unter dem Glase, da wo die Luft keinen Zutritt hat, die Bildung der gelben Küpe.

Zu einer Reihe von Versuchen verwendete ich den durch Fig. 18 derselben Tafel skizzirten Apparat. Auf der Kautschukplatte A lag eine Metallplatte oder ein Metallblech B, welche die eine Elektrode zu bilden hatten. Hierauf lag das Zeugstück C, welches mit dem Gemische von Indigobrei und caustischer Lösung getränkt worden war. Die Schlusslage bildete eine zweite Metallplatte oder ein zweites Metallblech D, welche die andere Elektrode bildeten. Die unter verschiedenen Umständen erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Nummer des Vers.	Natur der Elektroden		Färbung des Zeuges nach der Wirkung des Stromes	
	Obere	Untere	Obere Zeugfläche	Untere Zeugfläche
1	Platin +	Platin —	viel hellblau, wenig grauliches dunkelblau	lebhaftes blau mit hellem graulichem blau untermischt
2	Platin +	Platin —	sehr grauliches dunkelblau	dunkelblau
3	Platin +	Zink —	mattes dunkelblau mit hellblau	schönes lebhaftes dunkelblau mit wenig hellblau
4	Platin +	Kupfer oder Messing —	viel grauliches blau	viel schönes lebhaftes blau mit wenig graulichem blau
5	Platin +	Nickel —	ziemlich lebhaftes blau	ziemlich lebhaftes blau, dunkler und reiner als das am anderen Pole
6	Platin +	englisches Metall —	ziemlich lebhaftes blau	ziemlich lebhaftes blau, dunkler als am anderen Pole
7	Zink +	Zink —	ziemlich lebhaftes blau	ziemlich lebhaftes blau, dunkler als am anderen Pole
8	Zink —	Zink +	lebhaftes blau neben hellblau	blau neben viel grün
9	Zink +	Kupfer —	hellgrauliches blau neben grünlichen Stellen	dunkelblau
10	Kupfer —	Zink +	lebhaftes blau neben hellgraulichem blau	Wo das kleine + Zinkplättchen lag: grün, ringsherum helleres grauliches blau
11	Kupfer +	Kupfer —	ziemlich dunkles blau	dunkleres blau
12	Kupfer +	Stahlring —	ziemlich dunkles blau	ein dunkelblauer Ring auf hellblauem Grunde
13	Messing +	Nickel —	ziemlich lebhaftes blau	ziemlich lebhaftes blau, dunkler und reiner als am anderen Pole
14	Messing +	englisches Metall —	ziemlich lebhaftes blau	ziemlich lebhaftes blau, dunkler als am anderen Pole

Viertens sei noch der Versuche Erwähnung gethan, bei welchen ich, siehe Fig. 19, Tafel VIII, statt der auf dem getränkten Zeugstücke liegenden unbeweglichen Elektrode eine bewegliche angewandt hatte, welche ich in der Art, so lange der Strom durchging, auf dem Zeuge hin und her bewegte, dass sie abwechslungsweise mit den verschiedenen Stellen desselben in Berührung kam. Ich hatte zu diesen Versuchen nicht nur kleine Metallbleche oder Metallplatten, sondern auch kleine metallische Walzen D angewandt, welche ich auf der Zeugfläche C von einem Ende zum anderen rollte. Das Zeugstück lag auf der die eine Elektrode bildenden Metallplatte B und diese auf der Glas- oder Kautschukplatte A.

Ich erhielt beispielsweise folgende Resultate:

Nummer des Vers.	Natur der Elektroden		Färbung des Zeuges nach der Wirkung des Stromes	
	Obere bewegliche	Untere unbewegl.	Obere Zeugfläche	Untere Zeugfläche
1	Platin —	Platin +	schönes dunkelblau neben viel graublau	
2	Platin +	Zink —	ziemlich lebhaftes blau neben hellerem graulichem blau	Schaum und Kupferindigglanz
3	Platin +	Zink —	ziemlich lebhaftes blau neben hellerem graulichem blau	dito. (Beim Umkehren des Stromes verschwindet der Glanz, erscheint auf der anderen Seite.) Nach der Operation lebhaft dunkelblau
4	Platin —	Zink +	ziemlich dunkles blau neben hellerem graulichem blau	
5	Zink —	Zink +	dunkles, lebhaftes, sehr schönes blau neben hellerem blau	blau mit viel grünen Stellen
6	Blei —	Blei +	Bildung der gelben Küpe und des Schaumes. An der Luft wurde das Zeug bald blau	Zum Theil grün, zum Theil braungelb, zum Theil lebhaft blau oder hellblau
7	Messing —	Messing +	ziemlich dunkles blau neben graulich blau	

Aus den eben gemachten Mittheilungen erhellt, dass es möglich ist, mit Hilfe des galvanischen Stromes einen Farbstoff, wie zum Beispiele das Indigblau, welcher, als ein in den gewöhnlichen beim Färben anwendbaren Flüssigkeiten unlöslicher Körper, nicht als solcher zum Färben oder Bedrucken dienen kann, in Indigweiss, das heisst in jene Form überzuführen, in welcher er sich in der anwesenden Alkali- oder Aetzkalklösung auflöst, so dass er im gleichen Augenblicke, wo diese Reduction und gleichzeitige Lösung geschieht, in hydrogenirter Form die Faser durchtränkt, um hernach an der Luft die aufgenommenen Wasserstoffatome durch Oxydation wieder zu verlieren und als blauer Indigofarbstoff auf der Faser fixirt zu bleiben.

Die negative Elektrode, das heisst die an derselben sich entwickelnden, dem Indigoblaumolekül sich ankettenden Wasserstoffatome spielen hier die Rolle. Würde das auf solche Weise auf der negativen Elektrodenfläche mit Küpe durchtränkte Zeug auf eine Metallfläche gerückt werden, welche die positive Elektrode bildet, oder würde der Strom einfach gewechselt werden, so würde auch da durch den elektrolytischen Sauerstoff, ähnlich wie durch den atmosphärischen, das Indigweiss der Küpe als Indigblau auf der Faser niedergeschlagen werden. Was wir aber hier vom Indigotin erfahren haben, das deutet darauf hin, dass analoges auch bei anderen Farbstoffen zu erwarten ist, für welche das heute freilich erst sehr bescheidene Resultat möglicherweise ebenfalls wird nutzbar gemacht werden können.

B.

Ueber Bildung und gleichzeitige Fixation des Persulfocyans oder Canarins auf den vegetabilischen und animalischen Fasern auf elektrolytischem Wege.*)

Während wir im letzten Abschnitte als Hauptelektrode, das heisst als solche, wo die beabsichtigte chemische Reaktion stattfinden sollte, die negative Elektrode benützen mussten, bedürfen wir nun zu der hier zu besprechenden Farbstoffbildung und zur gleichzeitigen Fixation des gebildeten Farbstoffs auf den Fasern der positiven Elektrode. Handelte es sich dort um die Hydrogenation eines ungelösten Farbstoffs durch den elektrolytischen Wasserstoff, wobei der hydrogenirte Farbstoff sich in ein farbloses Produkt verwandelte und als solches erst sich löste, um in die Faser einzudringen, so findet nun hier im Gegentheile, mit Hilfe des elektrolytischen Sauerstoffs, die Umwandlung eines farblosen Körpers in Farbstoff und die gleichzeitige Fixation von diesem auf der Faser statt. Beim Durchleiten nämlich des galvanischen Stromes durch eine wässerige Lösung von Schwefelcyan- oder Rhodankalium erhielt ich an der positiven Elektrode einen orangegelben amorphen Körper, welcher sich vollständig wie das Persulfocyan verhält. Zu meinen Versuchen bediente ich mich einer mit der Lösung des Rhodankaliums gefüllten und als positive Elektrode dienenden Platinschale, in welcher ein mit derselben Lösung gefüllter poröser Thoncylinder stand. In diesen tauchte bis auf den Boden ein als negative Elektrode dienendes breites Platinblech. Ich wendete, um eine grössere Menge des Farbstoffs in derselben Zeit zu erhalten, auch den Doppelapparat Fig. 13 Tafel VI oder die durch die Figuren 14, Tafel VII und 12, Tafel V angedeuteten Apparate an, bei welchen natürlich die Hauptelektrode positiv war.

Beim Durchleiten des Stromes in der Kälte findet fast keine Reaktion statt; die Flüssigkeit an der positiven Elektrode bleibt klar und nimmt blos eine leichte gelbliche Färbung an. Wird aber die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur, am besten in der Siedehitze vorgenommen, so bilden sich sehr bald orangengelbe Flocken, bis das Rhodanat vollständig verschwunden ist und sich in Farbstoff umgewandelt hat. Dieser braucht nur filtrirt und mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen zu werden, um den reinen gelben Farbstoff, das Persulfocyan, zu besitzen. Bei Versuchen im kleinen Maassstabe enthielt die Platinschale blos 100 und der Thoncylinder 45 Cubikcentimeter der Rhodankaliumlösung; die zur vollständigen Umwandlung in Farbstoff nöthige Zeit betrug höchstens $^3/_4$ Stunden. Die Flüssigkeit an der positiven Elektrode wird stark sauer, diejenige an der negativen Elektrode stark alkalisch; diejenige an der positiven Elektrode färbt sich zuerst gelblich, dann trübt sie sich immer mehr und gibt den flockigen canarienvogel- bis orangegelben Niederschlag, während die Flüssigkeit an der negativen Elektrode, wo eine starke Gasentwicklung stattfindet, klar und farblos bleibt.

Der gelbe, unter dem Mikroscope amorph und canarienvogelgelb aussehende gut gewaschene Farbstoff ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, selbst in der Siedehitze und löst sich nur sehr wenig,

---

*) Dingler's polytechn. Journal 1884, Band 254, Seite 83. —
Centralblatt für die Textilindustrie, Berlin, 1884, Seite 1004. —
Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien, 1885, Jahrgang III, Seite 237. —
Electricien, Paris, 1884, Seite 299. —
Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse: Séance mensuelle du 12 août 1884, dépôt d'un pli cacheté, ouvert dans la séance du Septembre 1884. — Séance du Comité de Chimie du 8 Octobre 1884. —

selbst in kochendem absolutem Alkohole, welcher sich dadurch sehr schwach gelblich färbt, auf.

Selbst kochender Amylalcohol nimmt nur eine leichte gelbliche Färbung an. Kalter Aldehyd, sowie kochendes Cymol und kochendes Xylol zeigen nach der Behandlung nur eine kaum wahrnehmbare Spur von gelblicher Färbung. Essigsäure = Methylaether färbt sich leicht gelblich. Der gelbe Farbstoff löst sich ferner wenig in Glycerin, welchem er eine gelbe Färbung ertheilt. Concentrirte heisse Schwefelsäure gibt eine hellgelbe Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser gelbe Flocken ausscheidet. Salpetersäure verändert ihn selbst in der Kochhitze nicht. Aetzkalilösung löst den Farbstoff in der Wärme mit gelber oder rothgelber Farbe auf; durch Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salzsäure scheiden sich wieder gelbe Flocken aus.

Die genügend verdünnte alkalische Lösung kann zum directen Färben der Fasern, selbst der Baumwoll- und Leinenfaser, ohne Mithilfe von Beizen verwendet werden, wobei man schöne canariengelbe Nüancen erhält. Durch Zusatz von Lösungen der Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze zur alkalischen Lösung, erhält man gelbe bis braungelbe Niederschläge.

Da es mich interessirte zu erfahren, wie sich das elektrolytisch gebildete Persulfocyan bei Einwirkung des umgekehrten Stromes verhält, so habe ich seine gelbe ätzkalische Lösung in der Wärme während zwei Stunden mit dem Strome unter Anwendung des folgenden Apparates behandelt: In einer über freiem Feuer oder im erwärmten Asbestbade stehenden Porzellanschale stand eine als negative Elektrode dienende Platinschale, in welcher wiederum eine, das als positive Elektrode funktionirende Platinblech enthaltende, poröse Thonzelle stand. Damit auch die äussere Oberfläche der Platinschale als negative Elektrode wirke, vertheilte ich in der Porzellanschale noch eine bis drei Thonzellen, in welche ebenfalls als positive Elektroden wirkende Platinbleche bis auf deren Boden tauchten. Porzellanschale, Platinschale und Thoncylinder enthielten die alkalische Lösung des elektrolytisch erhaltenen Persulfocyans. Nun verschwand beim Durchleiten des Stromes die gelbe Färbung der Flüssigkeit in den Thonzellen, also an der positiven Elektrode, während diejenige in der Platinschale, sowie in der Porzellanschale, das heisst an der negativen Elektrode schwächer wurde, unter Bildung eines gelben Niederschlags. Im Inhalte der Thonzellen wurde nun Curcumapapier nicht mehr verändert, in demjenigen der Platin- und Porzellanschale aber gebräunt. In den ersteren Flüssigkeiten färbte sich Lacmuspapier roth, während es in den letzteren unverändert blieb. Als aber der Strom wieder umgekehrt wurde und während $^3/_4$ Stunden eingewirkt hatte, war der Absatz in der Platin- und Porzellanschale, wo nun die positive Elektrode gewirkt hatte, verschwunden und die Flüssigkeit leise gelblich, während sich in den Thonzellen, wo nun die Reaktion der negativen Elektroden stattgefunden hatte, kein Niederschlag zu bemerken und die Flüssigkeit fast ganz farblos geworden war. Curcumapapier färbte sich im Inhalte der Platin- und Porcellanschalen noch braun, sowie auch in demjenigen der Thonzellen.

Hinsichtlich des von mir auf elektrolytischem Wege erhaltenen gelben Farbstoffs, halte ich ihn für jenes Persulfocyan (Persulfocyanogène) oder Pseudosulfocyan (Pseudosulfocyanogène), für welches Laurent und Gerhardt die auch von Linnemann bestätigte Formel $C^3 N^3 S^3 H$ aufgestellt hatten. Lange Zeit wurde das Persulfocyan mit der Persulfocyansäure (acide persulfocyanhydrique, acide hydroxanthique) $C^2 N^2 S^3 H^2$ verwechselt, welche Woehler 1821 entdeckt hatte, über welche auch Woskresensky, Liebig und Voelckel gearbeitet hatten, und welche sich durch Metamorphose der Sulfocyansäure unter dem Einflusse der Mineralsäuren, sowie bei der freiwilligen Zersetzung der Sulfocyanate bildet. Man erhält hingegen das Persulfocyan durch Behandeln einer wässerigen Lösung des Rhodankaliums mit einem Strome von Chlor oder mit kochender verdünnter Salpetersäure, wobei sich ein gelbes Pulver ausscheidet, das man mehrmals mit kochendem Wasser behandelt, um zu gleicher Zeit gebildete Persulfocyansäure aufzulösen und da-

durch zu entfernen. Die Persulfocyansäure bildet ein hellgelbes Pulver, das aus der kochenden wässerigen Lösung heim Erkalten in prächtigen, feinen, gelben Nadeln cristallisirt. Enthält daher das Persulfocyan Persulfocyansäure, so kann man diese unter dem Mikroscope durch ihre cristallinische Form neben dem amorphen pulverförmigen Persulfocyan erkennen.

Es bleibt mir die Aufgabe noch vorbehalten, die Elementaranalyse des von mir elektrolytisch dargestellten gelben Farbstoffs vorzunehmen, sowie auch die Metamorphosen desselben zu studiren, um erstens seine Molekularformel und zweitens eine Gleichung aufstellen zu können, welche ein klares Bild der Umwandlung der Rhodan- oder Sulfocyansalze in wässeriger Lösung auf elektrolytischem Wege gibt. Wenn ich mich auf obige Formel für das Persulfocyan stütze, so finde ich für die Erklärung der elektrolytischen Metamorphose der Rhodanüre ausser denjenigen Schwierigkeiten, welche sich aus den heutigen Anschauungen über den elektrolytischen Vorgang bei wässerigen Lösungen der Elektrolyten ergeben, noch solche chemischer Art. Ich möchte deshalb heute noch keine Gleichung für diesen elektrochemischen Process aufstellen. Meine in diesem Capitel enthaltenen Resultate hatte ich schon am 12. August 1884 bei der Société Industrielle de Mulhouse unter Beifügung von auf elektrolytischem Wege erhaltenem Persulfocyan und von damit gefärbten Zeugmustern in einem Pli cacheté deponirt, und erst, nachdem ich am 6. September meine Arbeit „über die Bildung und gleichzeitige Befestigung des Persulfocyans auf elektrochemischem Wege“ zur Veröffentlichung abgesendet hatte, fand ich in Nr. 9 des Jahrgangs 1884 der Deutschen chemischen Gesellschaft im Capitel: Referate über die organische Chemie, Seite 252, ein Referat von Herrn Jawein über Mittheilungen des Herrn A. Lidow im Journale der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, 1884, I, Seite 271: „Ueber Bildung des Pseudosulfocyans bei der Elektrolyse des Rhodanammoniumsalzes.“ Herr Lidow war bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Rhodanammonium unter Anwendung von Platinelektroden an der positiven Elektrode zu demselben Farbstoffe gelangt.

Nun habe ich aber das Persulfocyan nicht nur auf elektrochemischem Wege dargestellt, sondern auch mit Hilfe der Elektrolyse in Gegenwart der vegetabilischen und animalischen Fasern gebildet und im gleichen Augenblicke auf denselben fixirt.

Ich tränke das Baumwoll-, Leinen-, Woll- und Seidenzeug oder auch gemischtes Zeug mit einer wässerigen Lösung von Rhodankalium oder Rhodanammonium und lege es auf ein die negative Elektrode bildendes Platinblech, indem ich meistens noch eine 8- bis 16fache, mit derselben Lösung getränkte Zeuglage zwischen Blech und Zeugmuster lege. Alsdann lege ich auf das Zeugmuster ein die positive Elektrode bildendes Platinblech und lasse den Strom durchgehen. Nun wird das Zeug sofort, da, wo es von der positiven Elektrode berührt wird, canariengelb bis dunkelorange gefärbt.

Man kann sich, statt des im vorigen Abschnitte beschriebenen Apparates Fig. 18, Tafel VIII, wo A die Caoutchoucplatte, B das Platinblech als negative Elektrode, C das mit Rhodansalzlösung getränkte Zeug und D das als positive Elektrode dienende Platinblech bedeutet, auch des Apparates Fig. 15, Tafel VIII, bedienen. Auf einer Caoutchoucplatte A ruht eine von der Rhodansalzlösung nicht angreifbare, mit dem negativen Pole der Batterie oder der dynamoelektrischen Maschine verbundene Metallplatte oder ein Platinblech B, auf welches man das mit der Rhodansalzlösung getränkte Zeug C unter leisem Andrücken, so dass es überall sich satt anschmiegt, legt. Will man nun in dessen Mitte z. B. eine canariengelbe Färbung in Form eines länglichen Vierecks D erhalten, so legt man das mit dem positiven Pole verbundene Platinblech D auf, welches man mit Hilfe eines passenden Gewichtssteins noch etwas aufdrücken kann. Um zu verhüten, dass die Reaktion sich noch weiter ausbreite, kann man die beiden Glasplatten E und E_1 dicht an die Längskanten des Platinblechs D oder auch noch zwei andere an die Seitenkanten, ähnlich wie bei Fig. 20, Tafel IX, anlegen. Lässt man den Strom nur kurze Zeit durchgehen, so bildet sich da, wo das Zeug C die positive Elektrode

berührt, eine schöne canariengelbe Färbung des Zeuges, bestehe dasselbe aus vegetabilischen oder animalischen Fasern. Man braucht nur noch das gebildete Aetzkali und das überschüssige Rhodansalz aus dem Gewebe zu entfernen, indem man dasselbe wäscht. Längere Behandlung des gelbgefärbten Zeuges mit kochendem Wasser, ja selbst mit kochender Seifenlösung, schadet der Intensität und der Schönheit der gelben Canarinfärbung nicht im geringsten.

Bedient man sich statt der positiven Platinblechelektrode eines Platinstifts *D*, wie dies in Fig. 16, Tafel VIII, angedeutet ist, so kann man damit durch Aufdrücken desselben auf das mit der Lösung des einen oder des anderen Rhodansalzes, sei es des Rhodankaliums, $CN.S.Ka$, oder des Rhodanammoniums $CN.S.NH^4$, getränkte Zeugstück *C* canariengelbe Schriftzüge oder Zeichnungen mit grosser Schnelligkeit erhalten, wie wenn man auf gewöhnliche Weise mit einer Schreibfeder und gelber Tinte schreiben würde. Die gelben Schriftzüge und die gelben Zeichnungen sind in unserem Falle solid fixirt. Natürlich kann man auch die in den folgenden Abschnitten besprochenen Apparate (Figuren 21 und 22) verwenden.

Für die Bereitung derselben, von ihr „Canarin" genannten, gelben Farbsubstanz auf rein chemischem Wege hat die Prochoroff'sche Dreibergen Manufactur in Moskau*) ein Patent genommen. Dieselbe lässt vorzugsweise Brom oder ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Säure auf die Sulfocyanwasserstoffsäure oder Rhodanwasserstoffsäure oder ihre Salze, die Rhodanüre einwirken. Sie wendet die alkalischen Lösungen des Canarins zum Färben an, während Herr Heinrich Schmid**) als der erste denselben Farbstoff zum Druck auf Baumwolle benützt hat.

Interessant sind die von Herrn Horace Koechlin dem Comité de Chimie der Société Industrielle de Mulhouse in seiner Sitzung vom 12. März 1884 gemachten Mittheilungen, bei welchem Anlasse er noch Muster vorlegte, welche mit dem Canarin der Herren Prochoroff und O. Müller von Moskau gefärbt oder bedruckt worden waren. Herr Horace Koechlin gab noch weitere Aufschlüsse in der Sitzung des Comité vom 19. April 1884. Indem ich auf die zwei betreffenden Sitzungsprotokolle in dem Bulletin der Société Industrielle de Mulhouse vom Jahre 1884 aufmerksam mache, theile ich dem verehrten Leser das dort Gesagte im Zusammenhange, wie folgt mit:

„Das dem Comité vorgewiesene Canarine oder Persulfocyan war nach „der Prochoroff'schen Methode durch die Herren Durand und Huguenin bereitet worden, und zwar entweder, indem sie 1 Kilo Rhodankalium „in 1 Liter Wasser auflösen, 20 cc³ Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zufügen und in das Gemisch nach und nach unter Abkühlen 1 Kilo Brom einfliessen lassen; oder, indem sie zu einem Gemische von 370 cc³ Schwefelsäure, 660 cc³ Salzsäure und 1380 cc³ Wasser ein inniges Gemisch von 1 Kilo „Rhodankalium und 500 Gramm chlorsauren Kalis fügen, wobei die Temperatur „niemals über 60° gehen darf. Es entsteht ein orangener Niederschlag, welcher „nach Waschen und Trocknen etwa 40% des Gewichtes der angewandten „Rhodanverbindung ausmacht, je nach der Darstellungsweise kleine Mengen „von Brom oder Chlor enthält, unlöslich in Wasser, Alcohol, Aether, löslich „aber in Schwefelsäure und in Aetzkalilösung ist. Die alkalische Lösung des „Farbstoffs, welche je nach der Concentration gelb oder rothbraun ist, färbt „die Baumwolle ohne Dazwischenkunft von Beizen.

„Die Herren Prochoroff und O. Muller färben damit auf folgende „Weise: Sie erwärmen 1 Theil Canarin bis zur Kochhitze mit 20 Th. destillirten Wassers, fügen 1 Th. Aetzkali hinzu, und erwärmen das Gemisch, bis „dass die Lösung eine vollständige und die Flüssigkeit braun gefärbt ist,

*) Polytechnisches Journal, Band 251, Seite 41. — Moniteur Scientifique, Juin, 1883. — Centralblatt für die Textil-Industrie, Berlin, 1884, Nr. 18, Seite 448 und Nr. 26, Seite 657.

**) Bulletin de la Société Industrielle de Rouen, 11e année Nr. 5 (Septembre et Octobre 1883). — Polytechn. Journal, Band 251, Seite 41 und Band 253, Seite 130.

„worauf sie 7 bis 10% Seife zusetzen und erkalten lassen. Nach ihnen kann „man nicht caustisches Natron statt Aetzkali verwenden, weil die Natronver- „bindung in der Kälte unlöslich sei. Zu lange darf man nicht mit Aetzkali „erhitzen, da der Farbstoff mit der Zeit unter dem Einflusse der Alkalien „zersetzt wird. Beim Plaquiren muss man zur Vermeidung von Unregel- „mässigkeiten nur kalte Lösungen verwenden. Man lässt die gut ausge- „spannten Stücke in einer mit Wälzchen versehenen Stande durch ein Ge- „misch von 60 Liter Canarinlösung und 80 Liter Wasser gehen, drückt sie „aus, rollt sie auf oder lässt sie aufgehäuft während 4 bis 6 Stunden liegen, „wascht sie, behandelt in der Kochhitze mit Seifenlösung und wäscht wieder.

„Herr Horace Koechlin, welcher das eben erwähnte Verfahren modi- „ficirte, kocht 100 Gramm Canarin mit 100 Gramm Borax und 1 Liter Wasser. „Er fand, dass man auch in der Wärme die Lösungen des Canarins in Natron- „lösung anwenden kann und färbt, ähnlich wie bei Alizarin, unter allmäliger „Steigerung der Temperatur. Durch Verdicken der Lösung des Canarins in „Boraxlösung erhält man durch Dämpfen ein helles Gelb. Herr Heinrich „Schmid erzeugt das Canarin dadurch direct auf dem Zeuge, dass er ein „Gemenge von Rhodanaluminium, Aluminiumchlorat und Spuren von Vana- „diumsalz aufdruckt, und dann das Zeug einen Tag lang bei 28—30° in der „Oxydationskammer aufhängt. Nachher degummirt man im heissen Wasser „oder im Kreidebade, wäscht und seift. Um das Weiss neben dem Dessin „wieder vollständig herzustellen, chlort und bläut man auf dem Tambour. „Wenn man die von Herrn Schmid angegebene Druckfarbe nicht mit „Aluminiumrhodanür, sondern mit Rhodankalium herstellte, so werden, „wenn sich in der Nähe der damit bedruckten Stücke solche mit Anilin- „schwarzfarbe befinden, die in der Oxydationskammer aus der letzteren ent- „weichenden Anilindämpfe mit einer solchen Energie angezogen, dass nach „einiger Zeit statt der erwünschten Canarinfarbe Emeraldin und schliesslich „Schwarz entsteht. Herr Schmid hatte auch gefunden, dass das Canarin als „Beize für einige Anilinfarben dienen kann, so z. B. für Methylenblau, Ma- „lachitgrün und Poirrier'sches Violet und dass die auf solche Weise erhaltenen „Nüancen ziemlich gut dem heissen Seifenbade widerstehen. Zum Färben „kann man auch ein Bad benützen, welches Rhodankalium, Kaliumchlorat und „Salzsäure enthält; doch darf die Temperatur desselben nicht zu hoch gehen."

Bei Betracht der soeben mitgetheilten Methoden, um das Persulfocyan zu bereiten oder um dasselbe auf den Zeugen selbst mit Hilfe von Rhodan- verbindungen unter Zusatz von oxydirenden Agentien in einem Färb- oder Aufdruckprocesse zu bilden und zu fixiren, müssen wir gestehen, dass das elektrolytische Verfahren nicht nur für die Bereitung des Farbstoffs, sondern auch für die Bildung und gleichzeitige Fixation desselben auf den Fasern noch einfacher ist. Es lässt sich überdies nicht nur auf Baumwolle und Leinen, sondern auch auf Wolle und Seide anwenden, da die Menge des durch die Elektrolyse des Rhodansalzes freiwerdenden und im anwesenden Wasser sich lösenden Ammoniaks oder Aetzkalis in dieser Verdünnung nicht schädlich auf die thierische Faser einwirken kann. Ich glaube behaupten zu dürfen, dass die elektrochemische Bereitung des Persulfocyans oder Canarins, sowie die elektrochemische Bildung und gleichzeitige Fixation dieses Farbstoffs auf den Fasern die einfachste bis jetzt dafür bekannte Methode ist. Auch glaube ich, dass diese elektrochemische Methode die grösste Ausbeute an Persulfo- cyan liefert, weil sie am glattesten vor sich geht. Ich werde die gebildete Menge nachträglich bestimmen. Der Theorie nach sollten bei einem glatt vor sich gehenden Processe aus 100 Gewichtstheilen Rhodankaliums 60·13% Persulfocyan erhalten werden, während das oben beschriebene Prochoroff'sche Verfahren, laut Herrn Horace Koechlin's Angabe, nur 40% liefert. Meine in diesem Capitel gemachten Mittheilungen sind ein neuer Beweis dafür, dass man die Hoffnung hegen darf, dass das Gebiet der Elektrolyse mit der Zeit eine Anwendung in der Industrie der Farbstoffe und in der Färberei und Druckerei wird finden können. Ueber das Wann möge die Zukunft entscheiden.

MEMORIAL LIBRARY, 13-INTERNATIONAL 84 Electrical Exhibition FRANKLIN INSTITUTE.

C.

Ueber Bildung und gleichzeitige Fixation der Farbstoffe aus der aromatischen Reihe, und besonders des Anilinschwarz, auf den Fasern mit Hilfe des galvanischen Stromes.

Das im letzten Capitel besprochene Persulfocyan, einer jener wenig zahlreichen organischen Farbstoffe, welche nicht in die Classe der aromatischen Substanzen gehören, ist nur ein Glied in der Reihe von Farbstoffen, welche ich bis dahin auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse im gleichen Augenblicke hervorzurufen und zu fixiren im Stande gewesen bin; denn es können ebensogut alle die in den Capiteln IV und VI genannten elektrolytisch erhaltenen Farbstoffe als Beispiele aufgezählt werden.

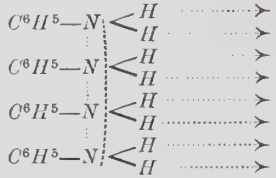
Um z. B. das Anilinschwarz auf Baumwoll-, Leinen-, Seiden- oder Wollzeug, oder auf Papier oder Pergamentpapier zu erzeugen, so dass es darauf fixirt bleibt, braucht man diese nur mit der wässerigen Lösung eines der erwähnten, zur elektrolytischen Erzeugung des Anilinschwarz passenden Anilinsalze, von welchen ich bis dahin dem Chlorhydrat den Vorzug gegeben habe, zu tränken. Hernach drückt man das Zeug oder Papier gut aus und legt es auf eine, von der am positiven Pole frei werdenden Säure oder von dem aus der Salzsäure frei werdenden Chlor nicht angreifbare Metallplatte, z. B. auf eine Bleiplatte oder auf ein Platinblech, welche mit dem negativen Pole der galvanischen Batterie oder einer kleinen dynamo-elektrischen Maschine in Verbindung ist. Legt man alsdann auf das Zeug oder auf das Papier unter leisem Beschweren ein Platinblech, welches mit dem positiven Pole in Verbindung steht, und schliesst man den Strom, so erhält man, je nach der Concentration der vom Zeuge oder Papier aufgesaugten Anilinsalzlösung, je nachdem die Lösung mehr oder weniger angesäuert worden war, und je nachdem die Reaction eine kürzere oder längere Zeit gedauert hatte, Grün bis tiefstes dunkles Schwarz. Zwischen das Zeugmuster, auf welchem die Farbe erzeugt und fixirt werden soll, und die negative Elektrodenfläche, lege ich eine mit derselben Anilinsalzlösung oder mit verdünnter Schwefelsäure (höchstens 1 auf 9) getränkte 4- bis 12fache Zeugunterlage.

Legt man auf das Zeugmuster als zweite Elektrode statt dem Platinblech eine Metallplatte auf, welche die Zeichnung oder Schrift in erhabener Form trägt, oder bedient man sich jener metallenen Handmodel, wie man sie in den Druckereien zum Aufdrucken der Farben verwendet und deren Metallplatte man durch einen angelötheten Draht mit dem positiven Pole verbindet, so erhält man ebenfalls auf dem Zeuge oder Papier nach dem Durchgehen des Stromes die Copie der Zeichnung oder der Schrift in Grün oder Schwarz. Je nach der Concentration der Anilinsalzlösung und je nach der Stärke des Stromes brauchte ich bis dahin, je nach der beabsichtigten Intensität der Färbung, zu deren Hervorrufung eine Secunde bis höchstens zwei Minuten. Unter dem Mikroscope erscheint dann die Faser an den behandelten Stellen lebhaft grün, blauschwarz bis rein dunkelschwarz.

Ich habe auch Medaillen und Münzen copirt, deren Bild deutlich auf der Zeugfläche erschien. Natürlich werden bei nicht neu geprägten Medaillen oder Münzen die durch den Gebrauch fehlerhaft gewordenen Stellen sichtbar. Vor ihrem Auflegen auf das Zeugmuster müssen sie, damit sie an allen Punkten eine reine Elektrode bilden und also der Strom überall zur Wirkung gelangen kann, von dem ihnen anhaftenden Fett und den anderen Unreinigkeiten befreit worden sein. Am besten gelingen die Versuche mit goldenen oder platinenen oder mit vergoldeten oder verplatinirten Münzen oder Medaillen. Legt man, wie durch D_1 Fig. 16 Tafel VIII angedeutet ist, eine

Münze oder Medaille, welche die positive Elektrode bildet, auf, so erscheint auf der oberen Fläche des mit Anilinsalzlösung getränkten Zeuges deren Copie in Grün bis tiefem Schwarz.

Zur Anstellung eines Versuches mit einem Metallbleche kann man sich der einfachen Vorrichtung, Fig. 18 Tafel VIII, bedienen, d. h. einer Caoutchouc- oder Glasplatte *A* zum Isoliren, auf welche die Metallplatte, z. B. eine Bleiplatte oder ein Platinblech *B* zu liegen kommt, welche die negative Elektrode bilden und auf welche das mit der Anilinsalzlösung getränkte und wieder gut ausgedrückte Zeugmuster *C* gelegt wird, während man schliesslich auf das Zeugmuster das die positive Elektrode bildende Platinblech *D* unter Beschwerung fest auflegt. Auch bei diesen Versuchen legt man besser das Zeugmuster statt direct auf die negative Elektrode auf eine aus mit verdünnter Schwefelsäure getränktem Zeuge bestehende Unterlage. Sobald der Strom durchgeht, beginnt die Anilinschwarzbildung. Man riecht meist in der unmittelbaren Nähe des Zeugmusters bei Anwendung von Anilinchlorhydrat das der Einwirkung auf den Wasserstoff des Anilins entgehende Chlorgas. Nur eines der mit vier Molekülen Anilin verbunden gewesenen vier Salzsäuremoleküle bleibt mit dem gebildeten Anilinschwarzmolekül $C^{24}H^{20}N^4$ verbunden, während die anderen drei frei werdenden Salzsäuremoleküle sich durch den Strom in drei Wasserstoffatome und in drei Chloratome zerlegen, welche letzteren zum grössten Theile sich auf den Wasserstoff des Anilins werfen und nur in Spuren, namentlich gegen die Ränder des positiven Platinbleches zu, entweichen und somit für die Deshydrogenation des Anilins zu Anilinschwarzbase verloren gehen. Setzt man der zum Tränken des Zeuges angewandten Anilinchlorhydratlösung noch freie Salzsäure zu, so wird die Menge des bei der Elektrolyse frei werdenden Chlors vermehrt und die Bildung des Anilinschwarz, d. h. die Deshydrogenation des Anilins erleichtert. Wie das durch Elektrolyse der Salzsäure frei werdende Chlorgas, wirkt auch der elektrolytische, aus dem Wasser entbundene Sauerstoff. Möge nun aber die Deshydrogenation des Anilins durch Chlor oder ein anderes Halogen oder durch Sauerstoff stattfinden, so lässt sich dieselbe immer durch folgende graphische Formel, in welcher die Striche die Bindungen der Stickstoffatome vor und die punktirten Linien diejenigen nach der Zersetzung andeuten, darstellen:



Ich bemerke jedoch ausdrücklich, indem ich noch auf das im IV. Abschnitte Gesagte hinweise, dass ich die aus obiger Veranschaulichung der Umwandlung des Anilins hervorgehende Formel für Anilinschwarz als eine nur erst hypothetische betrachte.

Besteht die positive Elektrode aus einem Metalle, welches durch Chlorgas angegriffen wird, so bildet sich während der Elektrolyse der Anilinchlorhydratlösung dessen Chlorür, welches jedoch, wie ja mit wenigen Ausnahmen die meisten Metallchlorüre, durch Waschen des Zeuges sich leicht wieder aus demselben entfernen lässt. Nimmt man aber statt dem salzsauren das schwefelsaure Anilin, so hat man die Chlorentwicklung nicht und die am positiven Pole frei werdende, in dem Wasser sich lösende Schwefelsäure greift nur die wenigsten der in Betracht kommenden schweren Metalle, die edlen Metalle, wie Gold und Platin, aber gar nicht an. Der Sauerstoff jedoch, welcher durch die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure entsteht, greift die oxydirbaren schweren Metalle der positiven Elektrode an, und verwandelt sie in Oxyde, welche sich in der anwesenden verdünnten Schwefelsäure auflösen und als Sulfate in das Zeug eindringen, das sich aber nach der Operation

durch Auswaschen wieder davon befreien lässt. Gewisse Metalle der positiven Elektrode, wie z. B. Silber oder Blei, werden bis zu den Superoxyden oxydirt, so dass z. B. ein Silberplättchen mit Silbersuperoxyd, ein Bleiplättchen mit braunem Bleisuperoxyd bedeckt wird. Natürlich werden, wenn solche Metalle zu den Elektroden verwendet wurden, welche durch den elektrolytischen Sauerstoff oxydirt und als Sulfate aufgelöst werden, oder welche mit dem elektrolytischen Chlor Chlorüre bilden, die Lösungen der gebildeten Metallsalze die Faser durchdringen, so dass durch die Elektrolyse aus den gebildeten Salzen an der negativen Elektrode die betreffenden Metalle abgeschieden werden. Nimmt man beispielsweise als positive Elektrode ein Kupferplättchen und als negative ein Platinblech, so sieht man nach Beendigung der Elektrolyse auf diesem, an seiner Farbe schon in Spuren leicht erkennbares, metallisches Kupfer abgelagert. Kehrt man den Strom aber um, so verschwindet das Kupfer auf der negativ gewesenen und nun positiv gewordenen Elektrode und dringt als Sulfat- oder Chlorürlösung in die Faser ein, während auf der nun negativen früher positiv gewesenen Elektrode metallisches Kupfer abgeschieden wird. Wurde als obere positive Elektrode ein Bleiplättchen, als untere negative ein Platinplättchen angewandt, so sieht man nachher auf diesem das metallische Blei abgelagert, während auf dem ersteren Bleisuperoxyd entstanden ist. Beim Umkehren des Stromes verschwindet letzteres und an seine Stelle tritt metallisches Blei, während nun Bleisuperoxyd auf dem unteren Plättchen erscheint. Auf die Bildung und Fixirung des grünen Emeraldins sowohl wie auch des eigentlichen Anilinschwarz auf den Fasern haben diese mit der Natur der Elektroden zusammenhängenden Nebenerscheinungen keinen Einfluss. Es ist auch die Anwesenheit von Metallsalzlösungen zur Hervorrufung des elektrolytischen Anilinschwarz und zu seiner Fixation auf den Fasern durchaus nicht nöthig, wie ich das schon früher hervorgehoben hatte. Man erhält das Anilinschwarz sowohl beim Tränken des Zeuges mit Anilinsulfatlösung und bei Anwendung der reinsten Platinelektroden, als auch bei Benützung von polirten Kohlenplättchen als Elektroden, welche man durch Behandlung mit Chlorgas und rauchender Salpetersäure von jeder Spur von Metallsalz gründlich gereinigt hatte, sei es dass man das Zeug mit der Lösung von reinstem Chlorhydrat oder Sulfat des Anilins tränkte. Zu Versuchen und Demonstrationen wendet man am besten entweder zwei Platinbleche, ein grösseres als negative und ein kleineres als positive Elektrode, oder auch eine Bleiplatte als negative und ein Platinblech als positive Elektrode an.

Zu lange darf man bei diesen Versuchen das Zeug nicht auf der negativen Elektrodenfläche liegen lassen, weil sonst der dort gebildete elektrolytische Wasserstoff eine reducirende, d. h. hydrogenirende Wirkung auf den gebildeten Farbstoff, und zwar besonders auf den grünen Farbstoff, das sogenannte Emeraldin ausübt, so dass die Färbung verringert wird, ja sogar wieder ganz verschwindet, wenn der Wasserstoff lange genug eingewirkt hatte. Diese Hydrogenation des Emeraldins oder Anilinschwarz geschieht dann am leichtesten, wenn die zum Tränken der Zeugunterlage angewandte Schwefelsäure nicht verdünnt genug war oder wenn die zum Tränken des Zeugmusters verwendete Anilinsalzlösung zu stark angesäuert worden war.

Setzt man den als positive Elektrode dienenden, zwischen Daumen und Zeigfinger gehaltenen Platin- oder Goldstift *D*, Fig. 16 Tafel VIII, unter leisem Drucke auf das mit Anilinsalzlösung getränkte Zeug auf, und bewegt man ihn wie eine Feder fort, so erhält man die Schriftzüge oder Zeichnungen in Grün bis Dunkelschwarz. Ich bediente mich bis dahin eines unten nicht zugespitzten, sondern leise abgerundeten, oben mit einer den positiven Poldraht der Batterie oder dynamo-elektrischen Maschine durchlassenden Schraube versehenen, in seiner Länge zwischen dem unteren Ende und der Schraube zum Isoliren beim Halten mit der Hand mit einem Caoutchoucröhrchen überzogenen Metallstiftes aus Platin oder Gold, oder aus Kupfer mit blosser Platinirung oder Vergoldung des unteren Endes. So kann man mit einem nicht angreifbaren Metallstifte oder auch mit einem leitenden Kohlenstifte, welcher ebenfalls den positiven Pol bildet, in schönem Grün oder in Schwarz, fast

mit derselben Schnelligkeit wie auf gewöhnliche Art mit der Feder, auf weissem mit farbloser Anilinsalzlösung getränktem Zeuge, Baumwoll-, Leinen-, Seiden- und Wollzeug, ohne Tinte, nur mit Hilfe des galvanischen Stromes schreiben, welcher am positiven Pole, da, wo der Stift unter leichtem Andrücken die Papier- oder Zeugfläche berührt und also der Strom durchgeht, das Anilinsalz deshydrogenirt, so dass die Reste von je vier Anilinsalzmolekülen, sich zu einem Schwarzmoleküle verkettend, die grüne oder schwarze Schrift oder die Zeichnungen hervorzaubern, welche nicht nur mechanisch, sondern chemisch, d. h. auf solide Weise fixirt sind. Das auf diesem elektrochemischem Wege im Augenblicke seiner Entstehung auf die Faser eingefärhte Anilinschwarz ist mit allen Eigenschaften des durch die bekannten chemischen Methoden auf der Faser entwickelten gewöhnlichen Anilinschwarz behaftet.

Um zu schreiben oder zu zeichnen kann man sich der Vorrichtung Fig. 21 Tafel X bedienen. *A* ist eine auf dem Tische liegende isolirende Caoutchoucplatte, auf welcher die als negative Elektrode dienende Metallplatte *B*, z. B. eine Bleiplatte liegt, welche durch einen Draht mit dem negativen Pole der dynamo-elektrischen Maschine oder der galvanischen Batterie in Verbindung steht. *C* ist eine sechs- his zwölffache mit Anilinsalzlösung oder blos mit verdünnter Schwefelsäure getränkte Zeugunterlage, auf welcher das zu beschreibende oder mit einer Zeichnung zu versehende, mit Anilinsalzlösung getränkte Zeugstück *D*, z. B. Baumwoll- oder Leinenzeug, oder auch mit derselben Lösung getränktes Papier oder Pergamentpapier liegt. *G* ist der bereits beschriebene mit der Hand zu führende Metallstift mit Gold- oder Platinspitze. Bereits sind, laut Skizze, die Worte „Elektrolytisch entwickeltes Anilinschwarz“ dadurch geschrieben worden, dass sich der mit dem positiven Pole verbundene, leise auf das Zeug gedrückte Metallstift wie eine mit Tinte gefüllte Schreibfeder in der Form der gewünschten Buchstaben hin und her bewegte, und schon ist der Buchstabe R fast beendet. Der Arm des Schreibenden ruht auf einer isolirenden Glas- oder Caoutchoucplatte *F*. Damit der an der negativen Elektrode *B* entwickelte Wasserstoff nicht auf die schon hervorgerufene Schrift mehr oder weniger entfärbende Einwirkung ausübe, kann man, wenn es sich nämlich um Beschreiben einer grösseren Zeugfläche handelt, das schon beschriehene Zeugstück über die auf der Zeugunterlage einige Centimeter breit liegende schützende Glasplatte *E* wegrücken. Nach Vollendung der ganzen Schrift wäscht man mit kaltem oder noch besser mit kochendem Wasser, und giht, um ein tadelloses Weiss zu erzielen, noch ein kochendes Seifenhad, worauf wiederum eine Behandlung mit kochendem Wasser folgt.

Bei der durch Fig. 22, Tafel XI skizzirten Vorrichtung lässt sich das Nachrücken von der Glasplatte *F* auf die Zeugunterlage *C* und das Vorrücken eines selbst mehrere Meter langen getränkten und zu beschreibenden Zeughandes *D* auf eine Glasplatte *E* mit Leichtigkeit ausführen, wohei auch mechanisch das stete Abwickeln des Zeughandes *D* von einer unter *F* und das Aufwickeln desselben auf eine unter *E* angebrachte Rolle hewerkstelligt werden kann. *B* ist die negative Elektrode, zum Beispiele eine Bleiplatte, *A* die Caoutchouc- oder Glasplatte, *G* der Metallstift als positive Elektrode.

Ich habe auch auf dem mit Anilinsalzlösung getränkten weissen Zeuge mit Buchdruckerlettern, welche als positive Elektrode fungirten, den schwarzen Druck, also ohne Buchdruckerschwärze, nur mit Hilfe des galvanischen Stromes hervorgerufen. Ferner machte ich Versuche, um mit einem metallenen Stempel, welcher ebenfalls als positive Elektrode diente und welchen ich auf dasselhe Zeug presste, dieses mit ebenso deutlichen und scharfen Buchstahen und Zahlen zu versehen, als wenn ich den Stempel vor dem Aufdrücken auf das Zeug zuerst mit Farhe versehen hätte. Es ist demnach möglich Papier und Zeug mit Hilfe eines Stempels, des galvanischen Stroms und einer Anilinsalzlösung, womit man die betreffende zu markirende Stelle hestrich, mit einer solid fixirten Marke zu versehen.

Man kann auch die eine Fläche einer Metallplatte oder eines Metallblechs mit einem nicht leitenden Firniss überziehen und dann mit Hilfe eines Grabstichels, ohne die Platte zu ritzen, den Firniss an den zu einer Zeichnung oder zu einer Schrift oder zu Zahlen nöthigen Stellen entfernen, worauf man die Platte mit der so behandelten Fläche unter nöthigem Anpressen auf das getränkte, von der negativen Metallplatte durch eine genügende Zeugunterlage getrennte Zeugstück auflegt, nachdem man sie vorher durch einen Draht mit dem positiven Pole in Verbindung gebracht hatte. Man erhält alsdann auf dem Zeuge nach geschehener Wirkung des galvanischen Stromes die grüne oder schwarze Copie der blossliegenden Stellen der positiven Metallelektrode.

Dasselbe versuchte ich mit einer gravirten kupfernen mit dem einen Pole verbundenen Druckwalze, deren nicht vertiefte Stellen mit Firniss überzogen und demnach nicht leitend gemacht worden waren. Zwischen dieser und einer zweiten nicht gravirten mit dem anderen Pole verbundenen ebenfalls kupfernen Walze, welche an die erstere angepresst wurde, liess ich das mit Anilinsalzlösung getränkte Zeugstück hindurchgehen. Ich stellte auch Versuche mit zwei, die beiden Elektroden repräsentirenden Metallplatten an, von welchen die eine eine vertiefte Zeichnung enthielt, während die nicht vertieften Stellen mit Firniss überzogen waren, und von welchen die andere nicht gravirt war. Zwischen beide legte ich das getränkte Zeugmuster. Die bisherigen Resultate sind jedoch noch sehr mangelhaft.

Bei solchen Versuchen muss man, um das Fliessen zu verhindern, so viel als nöthig die Anilinsalzlösung verdicken, wozu sich bis dahin am besten Traganthgummi, Fischleim, Gelatine und Stärkekleister eigneten, oder man kann das Zeug vor dem Tränken mit Anilinsalzlösung zuerst mit Fischleim präpariren.

Ich erwähne noch, dass ich eine Reihe von Versuchen in der Weise angestellt habe, dass ich das Zeugmuster direct auf die isolirende Caoutchouc- oder Glasplatte legte und dann in die unmittelbare Nähe der auf dasselbe gelegten die positive Elektrode bildenden Metallgegenstände, wie z. B. Platinblech oder Münzen, das negative Elektrodenblech legte. Ich erhielt auf diese Weise jedoch kein so gutes Resultat.

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so ersehen wir daraus, dass wir zur Erzeugung und Fixation des Anilinschwarz oder seiner Vorstufe, des Emeraldins auf elektrochemischem Wege nur einer Anilinsalzlösung bedürfen, nicht aber noch der bei den anderen bekannten Verfahren mit angewandten oxydirenden und der die Oxydation begünstigenden Zusätze. Ich habe zwar versucht, durch Zusatz von Körpern, welche durch ihre Elektrolyse zum Auftreten von Oxydationsmitteln Veranlassung geben, die Bildung des Schwarz zu vervollkommnen und diesen Farbstoff auf den höchsten Grad von Solidität zu bringen; doch ist mir dies durch solche Beimischungen zur Anilinsalzlösung bis dahin nicht besser als ohne dieselben gelungen.

Behandelte ich jedoch das grün oder schwarz gefärbte Zeug mit einem jener bereits im V. Abschnitte genannten oxydirenden heissen Bäder, so verwandelt sich selbst das grün in dunkelstes Anilinschwarz.

Bei diesem Anlasse komme ich noch einmal auf das im V. Abschnitte besprochene, mit Hilfe der Anilinschwarzküpe erhaltene Küpenschwarz zurück, da ich seither die alten Versuche wiederholt und eine lange Reihe von neuen Versuchen angestellt habe, um zu einem vollkommeneren Resultat zu gelangen. Denjenigen, welche meine Versuche zu wiederholen wünschen, empfehle ich die von mir beschriebene Darstellung der reinen Anilinschwarzsulfosäure, das darauffolgende Auflösen derselben in einer Lösung der gerade nöthigen Menge von Aetzkali, die Vermeidung eines Ueberschusses des Alkalis und die Reduction der blauvioleten anilinschwarzsulfosauren Kalilösung zum Beispiele durch Traubenzucker in der Kochhitze, wobei sich die Küpe bildet, welche zum Färben des gebleichten und vor dem Färbprozesse noch mit verdünnter kochender Aetzkalilösung behandelten Baumwoll- oder Leinenzeugs in möglichster Concentration angewandt werden muss. Alsdann erfolgt das abwechslungsweise je zehn Minuten dauernde Eintauchen des Gewebes in die kochende Küpe und das ebenso lang dauernde Aufhängen desselben an die 30 bis

35 Grad Celsius warme Luft. Nach hinreichender abwechselnder Behandlung sieht das Zeug in feuchtem Zustande dunkelschwarz, nach dem Trocknen schwarzblauviolett aus und muss nun vor dem Auswaschen, damit die Farbe solid ist und weder durch's Waschen noch durch Behandlung mit kochender Seifenlösung leidet, 20 bis 30 Secunden durch eine kochende Lösung jenes bekannten Oxydationsgemisches von chlorsaurem Kali, Kupfervitriol und Salmiak gezogen werden, worauf noch mit kochendem Wasser ausgewaschen wird.

Das auf solchem Wege erhaltene Küpenschwarz verliert selbst durch längere, zum Beispiele viertelstündige Behandlung mit concentrirter Seifenlösung auch nicht das geringste von seiner Intensität. Die Seifenlösung nimmt, wenn zur Herstellung der schwarzen Färbung in richtiger Weise gearbeitet wurde, höchstens eine sehr schwache violetlichbräunliche Färbung an. Durch noch so lange dauernde Behandlung hingegen mit kochendem Wasser verliert dieses sogenannte überoxydirte Anilinküpenschwarz gar nichts, während jenes blos durch die Küpe und die Oxydation an der Luft erhaltene sich gegen kaltes und kochendes Wasser, sowie gegen kochende Seifenlösung so verhält wie ich es im V. Abschnitte beschrieben hatte. Hoffentlich gelingt es mir, das mit Hilfe der Anilinschwarzküpe, der Oxydation an der Luft und der nachfolgenden Ueberoxydation erhaltene Schwarz von dem meist anhängenden braunen Stich zu befreien, den ich namentlich nach Anwendung der Traubenzuckerküpe beobachtet habe.

Zur Ueberoxydation habe ich auch die mit Schwefelsäure angesäuerte kochende Eisenchloridlösung angewandt; doch gebe ich dem Gemische von Kupfersulfat, Kaliumchlorat und Salmiak den Vorzug.

Statt erst am Ende das Oxydationsbad anzuwenden, kann man dasselbe als ein Glied in der Reihe von abwechselnden Operationen nach jedem Färbprozesse und Aufhängen an die warme Luft in Anwendung bringen.

Ich muss auch erwähnen, dass ich, wie früher schon, so auch in neuerer Zeit wieder Versuche darüber angestellt habe, die Textilfasern vor dem Färben in der Anilinschwarzküpe zu beizen. So habe ich gute Resultate durch Behandeln des Baumwoll- oder Leinenzeugs mit kochender Chlorbaryumlösung und Trocknen desselben vor dem Eintauchen in die Küpe unter Beibehaltung aller übrigen Operationen erzielt. Die erhaltene Färbung war schön und solid dunkelschwarz. Auch mit Manganbraun u. s. w. gebeiztes Zeug färbte sich ganz gut schwarz. Ich lasse diesen Gegenstand nicht aus den Augen und hoffe in einer späteren Publication wieder auf denselben zurückzukommen.

Nach diesen nachträglichen Angaben zu Abschnitt V über die Anilinküpenschwarzfärberei schliesse ich die Angaben über den eigentlichen Gegenstand dieses Abschnittes, indem ich erstens flüchtig noch auf eine secundäre Farberscheinung aufmerksam mache, welche mir hie- und da bei der elektrochemischen Entwicklung des Anilinschwarz auf Zeug aufgefallen war. Ich habe nämlich öfters neben der grünen und schwarzen Hauptfärbung des Zeuges noch eine Rosafärbung neben den Stellen, wo die Hauptreaction unter der positiven Platinblechelektrode, Münze u. s. w. stattfand, wahrgenommen, welche sich sogar weit in das ringsherum liegende weisse Zeug hineinzog, so dass hernach ein mehr oder weniger breiter rosagefärbter Rand das grüne oder schwarze Bild umrahmte. Auf was aber diese Rosafärbung beruht, vermag ich dann erst anzugeben, wenn ich die zur Lösung dieser Frage begonnenen Versuche beendet haben werde. Sie kann mit jener Hauptfärbung identisch sein, welche man beim längeren Stehen einer Anilinsalzlösung an der Luft beebachtet, wo sich namentlich eine durch Zusatz von Ammoniak verschwindende und durch nachherige Neutralisation desselben wiedererscheinende lebhafte Rosafärbung bildet, neben welcher jedoch noch gelber, olivener und brauner Farbstoff nebst einem Niederschlag von Anilinschwarz sich bilden. Bei diesem Anlasse möchte ich auch jener rothen Färbung der mit Anilinschwarz bedruckten Baumwollstücke Erwähnung thun, über welche sich im

Bulletin der Société Industrielle de Mulhouse, vom November-December 1885, Mittheilungen von Herrn Felix Weber vorfinden.*) Diese in der Druckerei wohlbekannte manchmal ziemlich intensive Rosafärbung, welche sich während der Oxydation des Schwarz bildet und als ein Oxydationsderivat des Anilins und seiner Homologen zu betrachten ist, wurde bis dahin der Wirkung von Spuren von Säure oder Chlor zugeschrieben, welche nach dem Bleichen in den Zeugen geblieben wären. Herr Weber aber, welcher beobachtet hatte, dass die mit Kalk- und hernach mit Colophoniumseifenlösung unter Druck gelaugten Stücke sich niemals färbten, während die ohne Druck gelaugten immer eine mehr oder weniger rosane Färbung annehmen, wenn übrigens bei den auf beiderlei Arten gelaugten Stücken die Operationen des Waschens, Säurens und Chlorens dieselben gewesen waren, schloss aus seinen Beobachtungen, dass die Natur der Baumwolle die Ursache dieser Färbung sei.

Es findet sich aber seither im Protocolle der Sitzung des Comité de Chimie der Société Industrielle de Mulhouse vom 10. Februar 1886 eine weitere Erklärung des Herrn Weber, dass er durchaus nicht habe sagen wollen, dass die im Zeuge zurückgebliebenen Spuren von Säure nicht auch oft Ursache der erwähnten Erscheinung, dass aber diese Säurespuren nicht die einzige Ursache davon seien. Er fand, dass gewisse Zeuge, selbst nach einem alkalischen Bade, die Röthung zeigten. Im Jahre 1871 schon hatte Herr Rosenstiehl Mittheilungen über dieselbe Erscheinung gemacht und bewiesen, dass sie oft kleinen Mengen von Säure, welche nach dem Bleichen auf dem Zeuge zurückblieben, zugeschrieben werde müsse, indem er jedoch annahm, dass die Natur der Baumwolle bei der bewussten Reaction eine Rolle mitspiele.

Zweitens möchte ich, da wir von einer neuen Methode gesprochen haben, um, wenigstens im kleinen, nur mit Hilfe einer Anilinsalzlösung, Anilinschwarz auf den Fasern hervorzurufen und zu fixiren, in raschem Fluge einiger der hauptsächlichsten bisherigen Verfahren zur Anilinschwarz-Färberei und Druckerei zur Vergleichung Erwähnung thun, ohne mich aber in die Einzelnheiten derselben einzulassen.

Da treten uns zuerst die Patente Perkin's vom August 1856 und Januar 1857 entgegen, welche auf die 10—12stündige Einwirkung in der Kälte des Kaliumbichromates auf die wässerigen Lösungen der Sulfate des Anilins, Toluidins, Xylidins und Cumidins Bezug haben. Nach der Reaction lässt sich aus dem entstandenen schwarzen Pulver ein violetter Farbstoff ausziehen, welcher sich auch beim Anilinschwarzfärben mit den Chromaten neben dem Schwarz bildet und beim Behandeln zum Beispiele des gefärbten Baumwollzeugs mit lauwarmem angesäuertem Wasser oder mit einem kochenden Seifenbade die Faser zum grössten Theile wieder verlässt. Auch beim Anilinküpenschwarzfärben tritt dieser violette Farbstoff neben dem Hauptfarbstoffe auf. Ich erinnere ferner an jene Fundamentalversuche, bei welchen ein dunkelindigoblauer Niederschlag durch Zufügen einer Lösung von Kaliumchlorat nach Fritzsche[1]) und von Chloriger Säure nach Hoffmann[2]) zu einer Anilinchlorhydratlösung entsteht, während Willm[3]) Baumwollzeug, das er mit der gemischten Lösung von Kaliumchlorat und Anilinchlorhydrat getränkt hatte, sich nach kurzer Zeit dunkelgrün färben sah. Schon 1860 patentirten Crace-Calvert, Lowe und Clift ein Verfahren, um sowohl durch das Färben als auch durch den Druck mit Hilfe des weinsteinsauren oder salzsauren Anilins die grüne Farbe Emeraldin auf den Stoffen zu erzeugen, welche Nüance sie nachher durch Behandeln mit Alkalien in's blaue oder zu Azurine nüancirten. Hätten sie eine an Anilinsalz reichere Druckfarbe angewandt, so würden sie Schwarz erhalten haben. Da führten Wood und Wright 1860

*) Procès verbal der Sitzungen des Comité de Chimie vom 8. Juli und der Société Industrielle vom 30. September 1885.

[1]) Wurtz, Dictionnaire t. I, Seite 325. —

[2]) Moniteur scientifique, 1861, Seite 75. —

[3]) Mémoire déposé à la Société Industrielle de Mulhouse, février 1860. —

die Anwendung der Ferrisalze zur Erzeugung des Emeraldins auf den Stoffen sein[4]) und Emil Kopp, in seinen so berühmt gewordenen Aufsätzen im Moniteur Scientifique während der Jahre 1860 bis 1863 besprach die Bildung desselben Farbstoffes aus den Anilinsalzen mit Hilfe der Chlorate, des Eisenchlorids, des rothen Blutlaugensalzes, des Wasserstoffsuperoxyds (nach dem Versuche von Lauth), der Kalibichromatlösung plu Säureüberschuss, des Chlors und anderer Oxydationsmittel mehr. Lightfoot aber, laut seinem Patent vom 28. Januar 1863, erzeugte das eigentliche Anilinschwarz durch Tränken des Zeuges oder des Fadens mit einer wässerigen gemeinschaftlichen Lösung von Anilinchlorhydrat, Kaliumchlorat, Essigsäure, Kupferchlorid, Salmiak oder sonstigem Alkalimetallchlorür, dann durch Ausdrücken, Trocknen, Aufhängen, Durchziehen durch eine verdünnte Lösung von Alkali oder Seife oder Chlorkalk und Waschen.

Seither wurde eine lange Reihe von Vorschlägen zur Verbesserung der Zusammensetzung der Anilinschwarzdruckfarbe gemacht. Lightfoot als der erste gab andere Metallverbindungen an Stelle derjenigen des Kupfers an, Cordillot[5]) schlug die Ferricyanüre und besonders das des Ammoniums vor, Ch. Lauth[6]) aber das unlösliche Schwefelkupfer, welches sich erst auf dem Zeuge unter dem Einflusse der Chlorsäure und des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt, so dass die Abstreichmesser der Druckwalzen nicht mehr angegriffen werden.

Indem ich verschiedene andere Vorschläge überspringe, hebe ich jene zahlreichen interessanten Versuche von Rosenstiehl[7]) hervor, welche ergaben, dass das Kupfer in der Entwicklung des Anilinschwarz nicht als oxydirendes Agens wirkt, dass es auch nicht als integrirender Bestandtheil in die Zusammensetzung der schwarzen Farbe eintritt, dass die Bildung des Schwarz der Oxydation des Anilins durch die gasförmigen Producte zuzuschreiben ist, welche durch Zersetzung des Kupferchlorats bei der in der Oxydationskammer herrschenden Temperatur von etwa 35° C. entstehen. Rosenstiehl zeigte, dass man das Anilinschwarz ohne Chlorat und ohne Kupfer, durch die Einwirkung des Ozons, Wasserstoffsuperoxyds oder des Chlorgases auf Anilinchlorhydrat erhalten könne, dass sich in einem Gemische von Ammoniakchlorat und Kupfersalz Kupferchlorat bildet und dass dieses dasjenige Chlorat ist, welches am schnellsten und bei niedrigster Temperatur auf das Anilinchlorhydrat einwirkt, energischer als die freie Chlorsäure.

Es folgen sich nun verschiedene Patente. Paraf-Javal[8]) passirt das Baumwollzeug durch eine Lösung von Anilinsulfat und Bichromat bei einer Temperatur unter Null; erst ausserhalb dieses Bades wirken die beiden Substanzen auf einander ein und schwärzt sich das Zeug. Jules Persoz[9]) wendete die beiden Salze getrennt an, und verschaffte dadurch dem Verfahren eine practische Anwendung. Nach ihm wird das Zeug in der Lösung des einen Salzes getränkt und gleich darauf mit der staubförmigen Lösung des anderen bespritzt, so dass der am einen Ende weiss eintretende Stoff am anderen Ende der Maschine mit schwarzer Färbung heraustritt.

Laut Patent vom 26. Sept. 1866 druckt Higgin auf das mit unlöslichem Chromat präparirte Zeug eine verdickte Anilinsalzlösung, aus welcher sich in der Aufhängekammer die graue bis schwarze Farbe entwickelt. Derselbe schlug am 25. October 1866 das wolframsaure Chromoxyd, vermischt mit Chlorat und Anilinsalz, am 27. Januar 1869 einen Zusatz von Eisenchlorid oder Chromsesquichlorid zur Anilinsalzlösung unter Ersatz des Schwefelkupfers

[4]) Lectures on coal-tar-colours by Crace-Calvert, 1864. —
[5]) Patent vom 2. December 1863. —
[6]) Sitzung der Société Chimique de Paris vom 18. November 1864.
[7]) Sitzung der Société Industrielle de Mulhouse vom 29. November 1865. —
[8]) Französ. Patent vom 8. November 1865. —
[9]) Pli cacheté niedergelegt bei der Société Industrielle de Mulhouse im November 1871 und geöffnet in ihrer Sitzung vom 31. Januar 1872.

durch Rhodankupfer vor. Nach dem am 5. Mai 1869 patentirten und durch ein certificat d'addition vom 15. October 1869 ergänzten Verfahren von Ch. Lauth werden auf den Fasern zuerst die höheren Manganoxyde (Mangansuperoxyd) fixirt, worauf man mit Hilfe einer sauren Anilinsalzlösung schwarzfärbt und schliesslich noch die Oxydation des Schwarz durch Behandlung mit einer lauwarmen bis kochenden Lösung von Chrom-, Kupfer- oder Eisensalzen oder auch von Chromaten vervollständigt.

Am 29. November 1871 theilte John Lightfoot der Société Industrielle de Mulhouse seine Versuche über den Einfluss der verschiedenen Metalle, respective ihrer Verbindungen auf die Entwickelung der Anilinschwarzfarbe mit. Er verdickte eine gemischte Lösung von basischem Anilinchlorhydrat und Ammoniakchlorat mit Stärke, bedruckte damit gut gebleichtes Baumwollzeug, legte auf das feuchte Zeug Plättchen von 34 verschiedenen Metallen während 15 Minuten, hing das Zeug an einem warmen feuchten Orte während 12 Stunden auf und zog dasselbe schliesslich durch ein alkalisches Bad. Er sah nun, dass sich die schwarze Farbe am meisten entwickelt hatte bei Anwendung des Vanadiums, hernach des Kupfers, Uraniums und Eisens, während die anderen Metalle nur eine geringe oder gar keine Färbung verursachten.

Ich schliesse die Aufzählung der für die Geschichte der Anilinschwarzfärberei und Druckerei wichtigsten Fundamentalversuche. Bei keinem aber möchte die Deshydrogenation des Anilins zu Anilinschwarz auf so einfache Weise wie auf elektrochemischem Wege stattfinden, bei welchem freilich bis heute und vielleicht noch für lange Zeit von keinem practischem Werthe die Rede sein kann. Es bleibt hier vorläufig bei den beschriebenen Fundamentalversuchen, welche ich auch auf andere aromatische Farbstoffe ausgedehnt habe, die sich eben so leicht wie das Anilinschwarz durch Deshydrogenation aus den betreffenden aromatischen Basen, wie zum Beispiele aus den Toluidinen, dem Methyl- und Aethylanilin, Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Naphtylamin u. s. w. oder aus anderen Stoffen der aromatischen Reihe, wie zum Beispiele aus den Phenolen, mit Hilfe des galvanischen Stromes bilden lassen.

D.

Ueber das Weissätzen der auf Zeug fixirten Farben, und besonders des Küpenblaus und Türkischroths, auf elektrochemischem Wege.

Wir haben in den Abschnitten A, B und C des IX. Capitels den galvanischen Strom dazu verwendet, um auf den weissen ungefärbten Fasern die Farbstoffe zu erzeugen und gleichzeitig zu fixiren. In diesem Abschnitte wollen wir die auf den Zeugen durch die gewöhnlichen Methoden oder durch Elektrolyse fixirten Farben wieder wegätzen, das heisst, an deren Stelle wieder das Weiss zum Vorschein kommen lassen. Im zweitnächsten Abschnitte werden wir, ebenfalls auf elektro-chemischem Wege, die alte Farbe wegätzen und gleichzeitig eine neue an deren Stelle setzen.*)

Ich wähle als Beispiele von wegzuätzenden Farben das Indigblau und das Türkischroth, zu deren Weissätzung man in einfacher Weise dadurch gelangt, dass man das der Elektrolyse zu unterwerfende blaue oder rothe Zeug mit der Lösung eines oder mehrerer Elektrolyten tränkt, durch deren galvanische Zersetzung an der einen oder anderen Elektrode Educte frei werden, welche das Indigblau oder Türkischroth zerstören und in Producte umwandeln, welche man hernach durch Auswaschen des Zeuges mit Leichtigkeit aus demselben entfernen kann. Ich habe bis dahin vorzugsweise salpetersaure Salze und Chlormetalle, sei es in einfacher wässeriger Lösung, sei es nach Vermischen derselben mit verdünnter Schwefelsäure oder mit der Lösung eines Alkalis, verwendet. Die Aetzung findet bei Anwendung solcher Körper an der positiven Elektrode statt. Als salpetersaure Salze dienten mir Kali- oder Natronsalpeter, sowie auch salpetersaures Ammoniak, als Chlormetalle die Chlorverbindungen der alkalischen Metalle und der Salmiak, sowie auch die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle, Chlorbaryum und Chlorcalcium, sowie das Chloraluminium.

Ich lege das mit dem Elektrolyten getränkte Zeugmuster auf die ebenfalls in passender Weise getränkte mehrfache Zeugunterlage und diese auf ein Platinblech oder auf eine Bleiplatte, welche als negative Elektrode dienen und welche ich in einer Reihe von Operationen durch eine Zinkplatte ersetzt hatte. Mit dem Platinblech und der Bleiplatte habe ich jedoch stets die besten Resultate erhalten. Die negative Elektrode liegt auf einer isolirenden Glas- oder Kautschukplatte, gerade wie bei den im letzten Capitel beschriebenen, zur Erzeugung von Färbungen dienenden Versuchen. Auf das getränkte Zeugmuster kommt die aus Platin oder Gold bestehende positive Elektrode, in Form eines Bleches, eines Stempels oder einer Münze zu liegen. Zum Schreiben oder Zeichnen bediene ich mich am besten eines Platinstiftes. Jene beiden Metalle ersetzte ich bei einigen Versuchen wohl auch durch Zink. Eine nachgebende Unterlage ist sehr zu empfehlen, namentlich auch, wenn ein scharfer Abdruck einer Münze erhalten werden soll. Man bedient sich am besten einer acht- bis sechzehnfach zusammengelegten, je nach der Natur der Lösung, womit das darauf liegende zu ätzende gefärbte Zeugmuster getränkt ist, mit verdünnter Schwefelsäure oder mit verdünnter

*) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, Tome LIV, 1884, Seiten 65 und 345. — Comité de Chimie, séance du 10 juillet 1884, Seite 65 der Procès verbaux. — Dingler's polytechn. Journal 1884, Band 253, Seiten 245, 381 und 430. — Centralblatt für die Textil-Industrie, Berlin, 1884, Nr. 36, Seite 897. — Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien, III. Jahrgang, 1885, 7. Heft. — Elektrotechnische Rundschau, I. Band, 1883/84, Seite 101. — Electricien, 1884, Seite 247. —

Alkalilösung getränkten weissen Baumwollzeugunterlage. Nimmt man eine, wie das Zeugmuster indigblau oder türkischroth gefärbte, mit derselben Lösung getränkte Zeugunterlage, so erhält man, wenn die Zahl der Lagen selbst zwei Dutzend und mehr noch beträgt, schöne Abdrücke, Schriftzüge oder Zeichnungen in deren obersten Lagen.

Von den schon beschriebenen, zu meinen elektro-chemischen Versuchen geeigneten Vorrichtungen hebe ich nochmals Fig. 21, Tafel X und Fig. 22, Tafel XI hervor, sowie auch Fig. 20, Tafel IX, wo A die Kautschukplatte, B zum Beispiele die elektronegative Bleiplatte, C die getränkte weisse Zeugunterlage, D das türkischrothe Zeugmuster, E ein die positive Elektrode bildendes Platinplättchen und F, F_I, F_{II} und F_{III} die zur Verhütung von nicht scharf abgeschnittener Aetzung angelegten Glasplättchen darstellen. Unter dem Plättchen E erscheint die weisse quadratische Aetzung. Ich habe auch die durch Figuren 16 und 18 und am besten Fig. 15, Tafel VIII versinnlichten Vorrichtungen angewandt.

Die in den Laboratorien und in der Industrie gewöhnlich angewandten Oxydationsmittel für die organischen Körper im Allgemeinen und für die Farbstoffe im Besonderen, zum Beispiele eine Chromsäurelösung oder eine angesäuerte doppelchromsaure Kalilösung, Chlor in Gegenwart von Wasser, Salpetersäure, rothes Blutlaugensalz in wässeriger mit Aetzkali versetzter Lösung und andere Körper mehr, verwandeln das Indigotin in Isatin, welche Umwandlung wir zum Beispiele durch die folgenden Gleichungen uns klar machen können:

1. $C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,[H^2O] + 4\,Cl = C^{16}H^{10}N^2O^4 + 4\,[HCl]$
   Indigotin Wasser Chlor Isatin Salzsäure
2. $C^{16}H^{10}N^2O^2 + O^2 = C^{16}H^{10}N^2O^4$
   Indigotin Sauerstoff Isatin
3. $C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,[Fe^2Cy^{12}K^6] + 4\,[K.OH] = [C^{16}H^{10}N^2O^4] +$
   Indigotin Rothes Blutlaugensalz Aetzkali Isatin
   $2\,[H.OH] + 4\,[FeCy^6K^4]$
   Wasser Gelbes Blutlaugensalz.

Aus der ersten Gleichung ersehen wir, dass das Chlor das Wasser zerlegt, sich dessen Wasserstoffs bemächtigt, um damit Salzsäure zu bilden, während der aus dem Wasser freiwerdende Sauerstoff mit dem Indigotin zu Isatin zusammentritt.

Der in dem durch die zweite Gleichung veranschaulichten Processe auf das Indigotin wirkende Sauerstoff kann entweder freies Ozon sein oder auch einem Ozonide, wie Chromsäure, angehören, vielleicht auch einem Antozonide, wie Wasserstoffsuperoxyd, in welchem Falle er aber, wenn er zur Wirkung gelangen soll, durch die Gegenwart eines jener im II. Capitel erwähnten Erreger, wie Platinmohr, Blutkörperchen, Eisenoxydulsalze u. s. w. zur Thätigkeit angeregt werden muss.

Die dritte Gleichung zeigt uns eine jener vielen oxydirenden Wirkungen einer kochenden Lösung des rothen Blutlaugensalzes bei Gegenwart von Alkalien, hier des Aetzkalis, wobei das Indigotin mit aus dem Aetzkali stammendem Sauerstoffe zu Isatin zusammentritt während das Kalium des Aetzkalis sich mit rothem Blutlaugensalze zu gelbem Blutlaugensalze vereint und aller Wasserstoff des Aetzkalis mit dem Reste dessen Sauerstoffes Wasser bildet.

In den Laboratorien wendet man zur Darstellung des Isatins am häufigsten die verdünnte Salpetersäure an. Durch concentrirte heisse Salpetersäure geht die Reaction weiter und man erhält Indigotinsäure oder Nitrosalicylsäure $C^6H^3.NO^2.OH.COOH$ und Pikrinsäure oder Trinitrophenol $C^6H^2.(NO^2)^3.OH$, in welchen beiden Fällen Kohlenstoff unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure wegoxydirt wird. Aehnlich wie die verdünnte Salpetersäure wirken also das freie Ozon und die Ozonide, wie zum Beispiele die Chromsäure, sowie das Antozonid Wasserstoffsuperoxyd unter Anwesenheit gewisser Erreger, wie die Blutkörperchen, Eisenvitriol u. s. w. Aehnliche

Wirkung übt auch das rothe Blutlaugensalz in alkalischer Lösung aus. Hinsichtlich des Chlors erinnere ich daran, dass keine Farbsubstanz demselben widersteht, dass aber dessen Wirkung sehr wechselt, je nach seinem Grade von Trockenheit oder Feuchtigkeit. Trockenes Chlorgas wirkt auf das trockene Indigotin nicht ein, wohl aber in Gegenwart von Wasser, wobei der blaue Farbstoff in eine orangene Substanz verwandelt wird, aus der sich beim Destilliren Trichloranilin und Trichlorphenol, Mono- und Bichlorisatin nebst Salmiak von einander trennen lassen. Die Alkalien, welche bei einigen bekannten Aetzmethoden für auf Zeug fixirtes Indigblau mit angewandt werden, und die ich auch bei einigen meiner elektro-chemischen Aetzungen verwende, wirken auf das Indigotin in verschiedener Weise, je nach der Temperatur und je nach den übrigen Bedingungen, unter welchen die Reaction stattfindet. So löst concentrirte kochende caustische Kalilösung das Indigotin mit orangener Farbe unter Bildung von isatinsaurem Kali und Indigweiss auf, welches letztere an der Luft wieder Wasserstoff verliert und sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung als Indigotin abscheidet. Beim Schmelzen hingegen des Indigotins mit Aetzkali verwandelt es sich unter Entwicklung von Wasserstoff in Anthranilsäure. Beim Destilliren desselben Farbstoffes mit Aetzkali entsteht das Anilin. Bei blosser Einwirkung aber verdünnter Alkalilösung neben oxydirenden Agentien, wie das bei gewissen beim Weissätzen des Küpenblaues stattfindenden Reactionen der Fall ist, finden solche Umänderungen nicht statt, sondern wohl hauptsächlich nur die Umwandlung des Indigotins zu Isatin. Nur bei längerem Kochen des Indigotins mit Kalilauge und einem Oxydationsmittel, wie zum Beispiele fein zertheilter Braunstein, würde sich Anthranilsäure bilden.

Wenn man in den Zeugdruckereien ein küpenblaues Zeug an gewissen, den gewünschten Zeichnungen entsprechenden Stellen weiss ätzen, also die sogenannte Aetzung oder die Enlevage vornehmen will, was mit Hilfe energischer Oxydationsmittel geschieht, welche das unlösliche blaue Indigotin in lösliches Isatin umwandeln, so bedient man sich sehr viel der Chromsäure, die man aber nicht in verdickter Lösung mit Druckwalzen oder Handmodeln aufdrucken kann, weil sie ja auf das anwesende Verdickungsmittel oxydirend einwirken und sich dabei, ehe sie zur Wirkung auf das Indigotin gelangt ist, in Chromoxyd verwandeln würde. Man tränkt zum Beispiele das Zeug mit doppelchromsaurer Kalilösung und trocknet es, aber geschützt vor dem directen Sonnenlichte, weil sonst das Indigblau überall angegriffen würde. Hernach druckt man an den für die weissen Zeichnungen bestimmten Stellen eine in passender Weise verdickte Säure auf, welcher man die nöthige Zeit gibt, um das doppelchromsaure Kali zu zersetzen und die Chromsäure daraus frei zu machen, so dass diese das Indigotin zu Isatin oxydiren kann. Natürlich muss die Menge der frei werdenden Chromsäure der Intensität des Indigblaus proportional sein. Zum Freimachen der Chromsäure verwendet man hauptsächlich mit Gummi, Dextrin oder Stärke und noch mit Pfeifenerde verdickte Oxalsäure, hie und da noch Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsteinsäure. Man passirt nachher die Stücke durch ein Kreidebad, um den Ueberschuss der Säure abzustumpfen und wäscht. Man kann auch in umgekehrter Weise eine mit Dextrin und Pfeifenthon verdickte Lösung von Oxalsäure auf das Zeug drucken und dann dasselbe durch eine Bichromatlösung passiren, worauf man nach dem Waschen an allen mit Säure bedruckt gewesenen Stellen weisse Zeichnungen auf blauem Grunde hat.

Statt Bichromat verwendet man auch rothes Blutlaugensalz, aber in Verbindung mit Alkalien, indem man zum Beispiele das indigblaue Zeug mit der Lösung jenes Salzes tränkt, dann nach dem Trocknen eine verdickte Aetznatronlösung aufdruckt und hernach dämpft, das heisst der Einwirkung der Wasserdämpfe aussetzt, wobei die oben in einer Gleichung angegebene Reaction stattfindet.

Auch mit Chlor kann man das Indigblau ätzen, indem man sich entweder des Chlorgases oder der Bleichküpe (cuve décolorante) bedient. In er-

sterem Falle wird das weiter unten beschriebene verbesserte Verfahren der Einwirkung des Chlorgases bei Gegenwart von Aetzalkalien von Albert Scheurer die besten Dienste leisten.

Bei jenem Verfahren, wo man mit Stärkekleister zum Teige verdicktes chromsaures Bleioxyd oder auf feuchtem Wege erhaltenes Mangansuperoxydhydrat aufdruckt und dann das Zeug durch ziemlich starke lauwarme Salzsäure passirt, hat man ebenfalls eine Wirkung des Chlors auf das Indigblau.

Will man nun aber Türkischroth ätzen, so muss man bedenken, dass sich hier der Farbstoff nicht wie beim Küpenblau in freiem Zustande vorfindet, sondern dass er an Thonerde, und, nach Rosenstiehl's Untersuchungen, auch an Kalk gebunden ist, dass man hier also erstens einen Stoff anwenden muss, welcher sich mit der sogenannten Beize zu einem in Wasser löslichen Salze verbindet, und zweitens einen solchen, welcher den frei gewordenen Farbstoff zerstört und dadurch die bleichende Wirkung oder die Weissätzung ausübt. Als Säure dient am besten die Oxalsäure; nach ihr kommt die Citronensäure und nach dieser erst die Weinsteinsäure. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure würden wohl viel energischer einwirken, dafür aber das Zeug angreifen. Als Farbstoffzerstörer verwendet man die Chromsäure oder das Chlor.

Man bedruckt zum Beispiele das Zeug an den für die erwünschten weissen Zeichnungen nöthigen Stellen mit einer verdickten Oxalsäurelösung und taucht es hierauf in die Chlorkalk- oder Chlornatronlösung, so dass nun an allen Stellen des Zeuges, wo Säure haftete, unterchlorige Säure frei wird welche hier die rothe Farbe zerstört. Wie beim Indigblau, so kann auch hier das ursprünglich von Persoz genau beschriebene und in letzter Zeit von Scheurer vervollkommnete Chlorverfahren zur Anwendung kommen.

Immer aber bei allen zum Aetzen des Türkischroths angewandten Verfahren findet eine Zerstörung der aus den Lacken freigemachten Farbstoffe durch einen Oxydationsprocess statt, wobei zum Beispiele das Alizarin $C^{14}H^8O^4$ sich in Phtalsäure $C^8H^6O^4$ und Oxalsäure $C^2H^2O^4$ verwandelt. Indessen ist der Aetzprocess für Türkischroth nichts weniger als vollständig durchstudirt. Jener Hauptpunkt zum Beispiele, dass man nicht zum blendenden Weiss, sondern nur zu einem Gelb oder bräunlich-gelblichen Weiss im besten Falle, ähnlich der Farbe der hellen Kaffeeflecken gelangt, scheint mir nichts weniger als aufgeklärt zu sein.

Wenn ich nun im Folgenden näher in die Beschreibung der Versuche über den elektro-chemischen Aetzprocess eintrete, indem ich mich dabei auf die beiden Farbstoffe Indigblau und Türkischroth als Beispiele beschränke, so bemerke ich, dass es mir gelungen ist auch eine Reihe anderer Färbungen durch Elektrolyse passender Körper mit eben derselben Leichtigkeit zu zerstören und weiss zu ätzen.

Indigblau ätze ich zum Beispiele durch Tränken des küpenblauen Zeuges mit durch Schwefelsäure angesäuerter Salpeterlösung, wobei die Unterlage entweder mit derselben Lösung oder mit blosser verdünnter Schwefelsäure getränkt worden war. Als negative Elektrode diente mir ein Platinblech oder eine Bleiplatte und als positive Elektrode ein Platinblech oder ein Platinstift, mit welchem ich die Schrift oder Zeichnung in schönstem Weiss auszuführen im Stande bin. Bei mathematischen Zeichnungen kann man sich für Kreislinien eines am Zirkel statt der einen Stahlspitze eingesteckten unten etwas abgerundeten mit dem positiven Pole verbundenen Platinstiftes bedienen und für gerade Linien mit einem als positive Elektrode dienenden Platinstifte am Lineale nachfahren. Eine der ersten auf solche Art in Weiss auf blauem Grunde ausgeführten Zeichnungsskizzen sandte ich am 6. März 1884 Herrn Hospitalier, Redacteur des „Electricien" in Paris, zu Handen der Herren Gebrüder Albert und Gaston Tissandier. Dieselbe repräsentirte in Form einer freilich ganz rohen Zeichnung deren neuen mit Hilfe der Elektricität lenkbaren Luftballon.

Wendet man als positive Elektrode einen Goldstift an, so erhält man keine weisse Aetzung, sondern eine auf der oberen Seite blauviolettschwarze und auf der unteren Seite violette Schrift. Als negative Elektrode habe ich auch eine Nickelplatte verwendet und ebenfalls die Aetzung erhalten, doch ziehe ich bei weitem Platin oder Blei vor. Das vom Nickel gesagte gilt auch vom englischen Metalle, welches bekanntlich aus Kupfer, Nickel und Zink besteht.

Ich schnitt auch Buchstaben in Platinblech aus, welche, als positive Elektrode auf das Zeug gelegt, nach der Aetzung als weisse Copie auf dem küpenblauen Grunde erschienen. Ich malte auch Buchstaben oder Zahlen mit Asphaltfirniss auf ein Platinblech und legte dieses auf das in beschriebener Weise getränkte blaue Zeug, so dass nach dem Durchleiten des Stromes blaue Buchstaben auf weissem Grunde erschienen. Durch Auflegen eines als positive Elektrode dienenden platinirten Metallstempels auf das blaue Zeug erhält man dessen weissen Abdruck. Manche Versuche stellte ich auch mit einem mit seinem Rande aufliegenden, leise aufgedrückten und als positive Elektrode dienenden Platintiegel an, wodurch ich einen scharfen weissen Kreis auf blauem Grunde erhielt. Der Tiegel darf jedoch nicht zu fest aufgedrückt werden, weil sonst Löcher im Zeuge entstehen.

Wendet man als positive Elektrode einen jener metallenen Handmodel der Fabriken an, eine jener erhabenen Gravüren oder Druckformen aus Metall und besonders aus schmelzbaren Legirungen, welche aus Blei, Zinn, Wismuth und Antimon bestehen, und die man noch platiniren kann, so wird die Aetzung nur dann scharf, wenn die erhabene Zeichnungsform nicht zu breit ist, weil sonst die elektrolytisch entwickelten Gase nicht gut entweichen können und auf die Umgebung der von der Elektrode berührten Stellen einwirken. Es braucht scharfer Contouren, um eine scharfe Aetzung oder eine jener farbigen schon besprochenen oder noch zu besprechenden elektro-chemischen Effecte zu erzielen.

Nach der Aetzung braucht man das Zeug nur noch zur Entfernung des überschüssigen Salpeters, der Schwefelsäure und der Oxydationsproducte des Indigotins mit Wasser auszukochen.

Man kann die angesäuerte Salpeterlösung mit Dextrin verdicken und das blaue Zeugmuster damit anstreichen. Auch in diesem Falle erhält man ein sehr schönes Weiss. Das Verdickungsmittel wird beim nachherigen Auswaschen gleichzeitig mit dem Elektrolyten aus der Faser entfernt. Die Verdickung darf aber nicht zu stark sein, damit der Strom genügend geleitet wird. Bei richtiger Verdickung der in der richtigen Concentration angewandten Salpeterlösung erhielt ich stets recht schöne Resultate, das heisst scharfe, nicht in die Umgebung geflossene weisse Zeichnungen auf blauem Grunde. Zum Schreiben ist die Verdickung nicht nöthig, wohl aber zu scharfen Copien mit Clichés, Model, Blech u. s. w.

Bei der Aetzung sind verschiedene Vorsichtsmassregeln einzuhalten. Wenn die positive Elektrode zu fest aufgepresst wird, so werden die betreffenden Stellen des Zeuges zu heiss, so dass dieses durchlöchert oder sogar verbrannt wird. Ist die Lösung des Elektrolyten zu concentrirt, so geht das Aetzen des Indigblaus viel zu schnell vor sich und die Textilfaser, namentlich die Baumwollfaser, wird angegriffen. Es kann auch zu viel Wärme entwickelt und durch diese das Zeug verändert und zerrissen, durch Ueberspringen von Fünkchen, namentlich bei dünner Unterlage, selbst verbrannt werden. Risse im Zeuge können deshalb auch von fehlerhaften Stellen, feinen, kaum bemerkbaren Rissen im Platin der positiven Elektrode herrühren.

Auf dünnem Zeuge findet die Aetzung sehr rasch statt, auf dickem Zeuge langsamer, namentlich wenn durch und durch geätzt werden soll, wenn die Aetzung durch das Zeug hindurch stattfinden, das heisst auf der Rückseite gleich stark wie auf der oberen Seite, nämlich schneeweiss sein soll.

Bei Dunkelblau geht natürlich die Hervorrufung der weissen Schrift oder der Zeichnungen nicht so schnell wie bei Hellblau vor sich. Reines Indigküpenblau gibt immer schneeweisse Aetzung, unreines jedoch nicht

immer ein reines Weiss; ja in diesem Falle kann es vorkommen, dass das Weiss erst dann vollständig erzielt ist, wenn die Faser bereits selbst angegriffen ist und beim Waschen in Fetzen zerreisst. Die weisse Aetzung kann da gelbe Stellen haben, wo sie unvollkommen war, auch wenn das Zeug vor dem Färben etwa nicht gut gebleicht worden war. Der zum Schreiben oder Zeichnen dienende Platindraht darf nicht eckig, sondern muss etwas rund abgefeilt und dann polirt worden sein. Ein als positive Elektrode dienendes Blech muss lose und überall gleichmässig aufliegen. Das Zeug darf während der Elektrolyse nicht zu trocken werden, weil es sonst durchlöchert würde; auch darf die Reaction nicht zu lange andauern. Dem schlimmen Effect des nicht überall stattfindenden Anliegens des Zeuges an der negativen Elektrode kann man dadurch begegnen, dass man eine Unterlage anwendet, an welche sich das Zeugmuster in Folge der Feuchtigkeit überall gleichförmig anschmiegt. Die unten liegende negative Metallplatte muss eben und, wo es möglich ist, polirt sein.

Statt der Nitrate der alkalischen Metalle kann man auch diejenigen anderer Metalle verwenden, so zum Beispiele diejenigen der alkalischen Erdmetalle. Bei Anwendung der Nitrate gewisser schwerer Metalle erhält man nicht weiss, sondern neue Färbungen, wovon ich in einem späteren Abschnitte zu reden haben werde.

Ausser den Nitraten habe ich auch die Chlorüre der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, sowie des Aluminiums angewandt. Ich erhielt zum Beispiele sehr schöne Resultate mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Kochsalzlösung, wobei ich sonst in derselben Weise, wie bereits beschrieben wurde, verfuhr. Das Indigblau wird stets schön weiss geätzt, was ich auch mit Chlorcalciumlösung und mit Chloraluminium erzielte. Schon bei Anwendung einer normalen Lösung von Salmiak, womit Zeugmuster und Zeugunterlage getränkt waren, gelangte ich schnell und vollkommen zum Weiss. Beim Auflegen des, mit einer reinen oder durch Schwefelsäure angesäuerten Salmiaklösung getränkten Zeugmusters auf eine mit verdünnter Schwefelsäure getränkte Zeugunterlage erhielt ich ebenfalls, aber nicht schneller und nicht besser, das Weiss.

Beim Arbeiten mit einer concentrirten Salmiaklösung und bei Anwendung von Platinelektroden nahm ich eine gelbliche Färbung der weissen Baumwoll-Zeugunterlage wahr, während die Aetzung des indigblauen Zeuges schneeweiss, namentlich nach dem Waschen und ohne Anwendung eines Seifenbades erschien. Wurden der normalen oder angesäuerten Salmiaklösung noch Weinsteinsäure oder Citronensäure zugesetzt, so war das erhaltene Weiss nicht so schön, sondern etwas gelblich. Solche organische Säuren dürfen also für das elektro-chemische Aetzen des Indigblaus keine Anwendung finden.

Nachdem Herr Albert Scheurer dem Comité de Chimie der Société Industrielle de Mulhouse in dessen Sitzung vom 14. Mai 1884 die interessante und wichtige Mittheilung gemacht hatte, dass, wenn man auf indigblau oder türkischroth gefärbtem Zeuge an gewissen Stellen verdickte Aetzalkalilösung aufdruckt, die Aetzung hernach mit Chlorgas an allen diesen auf solche Weise zubereiteten Stellen unverzüglich stattfinde, während selbst feuchtes Chlorgas das Indigblau viel zu langsam zerstöre, als dass das in jenem classischen Werke von Persoz über Druckerei angegebene Aetzverfahren Anwendung finden könnte, versäumte ich nicht, gestützt auf die von Herrn Scheurer gefundene Thatsache, weitere elektro-chemische Versuche mit einer nicht angesäuerten, sondern im Gegentheile mit Hilfe von Aetzkali- oder Aetznatronlösung alkalisch gemachten Kochsalzlösung anzustellen. Ich erhielt denn auch eine starke Wirkung des am positiven Pole sich entwickelnden Chlors. Das durch solche Aetzung erhaltene Weiss war sehr schön. Nach dem Aetzen braucht nur noch gewaschen zu werden. Und nicht nur eine alkalisch gemachte Chlorürlösung, sondern auch eine alkalisch gemachte Salpeterlösung wirkt energisch auf das Indigblau ein und gibt das schönste Weiss. Tränkt man küpenblaues Zeug mit einer Lösung von mit Aetzalkali versetzter Kochsalz- oder Salpeterlösung, legt man es auf das die negative Elektrode

bildende Platinblech und berührt man es auf seiner oberen Fläche mit einem die positive Elektrode bildenden Platinstift oder legt man darauf ein positives Platinblech, so wird es weiss geätzt.

Bei nicht vollständiger Aetzung des Indigblaus, sei es durch Elektrolyse einer alkalischen Kochsalz- oder durch die einer alkalischen Salpeterlösung, kann man eine Reihe von Färbungen als Zwischenstadien zwischen dem ursprünglichen Blau und dem Endproducte Weiss neben dem letzteren wahrnehmen, nämlich mehr oder weniger stark gelbe und grüne, sowie grauliche und bläuliche Färbung.

Schon bei Anwendung neutraler Lösungen von Alkalinitrat oder Kochsalz treten bei deren Elektrolyse neben der Salpetersäure und dem Chlor die freien Alkalien auf; denn wir haben 1. die Elektrolyse des Salpeter- oder des Kochsalzmoleküls, wodurch der Salpeter in die Gruppen Kaliummetall und NO^3, und das Kochsalz in Natrium und Chlor zerlegt werden; 2. aber wird durch die an der negativen Elektrode auftretenden Alkalimetalle das anwesende Wasser zerlegt, so dass sich Aetzalkali unter Entweichen von Wasserstoffgas bildet: $Ka + H.OH = KaOH + H$. Die an der positiven Elektrode freiwerdenden Atomgruppen NO^3 und Cl wirken zerstörend auf das feuchte Indigblau ein. Nach und nach aber wird die Lösung, womit das Zeug getränkt ist, immer alkalischer und es tritt jene energischere Reaction der oxydirenden Agentien NO^3 und Cl in Gegenwart der Aetzalkalien ein.

Wie ich schon erwähnt hatte, erhielt ich mit blosser Chlornatriumlösung das Weiss auf Indigblau und ebenso mit blosser Salpeterlösung. Hernach braucht man nur noch mit Wasser auszukochen. Mit Kochsalzlösung geschieht die Aetzung so gut wie mit Salpeterlösung, schwieriger aber wie nach Ansäuerung oder Zusatz von Aetzalkali. Auch zerreisst das Zeug leicht wenn der Strom längere Zeit hindurchging. Geschah hingegen die Aetzung nicht vollkommen, so hebt sich nachher das geätzte Viereck auf dem dunkelblauen Grunde entweder nur sehr leise, andeutungsweise heraus, oder man hat ein helles blau auf dunkelblauem Grunde. Bei genügender Dauer der Einwirkung des Stromes jedoch gelangt man zum schönsten Weiss. Natürlich ist die Wirkung, wie schon gesagt eine viel stärkere, wenn vor Beginn der elektrolytischen Aetzung etwas Aetzkali oder Aetznatron zugesetzt wurde. Einen Nachtheil zeigte eine alkalische Lösung vor einer neutralen oder sauren, dass nämlich in weit erheblicherem Maasse das Fliessen in die Umgebung unter der positiven Elektrode stattfand.

Die auf der Elektrolyse der Nitrate und Chlorüre fussende Reaction mit Indigblau ist so empfindlich, dass man sogar nach dem Tränken des küpenblauen Zeuges mit Wässern, welche kleine Mengen von Chlorverbindungen oder von Nitraten enthalten, eine wenigstens leise Verminderung der Intensität der blauen Färbung unter dem positiven Platinblech nach dem Durchgange des galvanischen Stromes zu bemerken im Stande ist, wobei auch ein Platinblech als negative Elektrode anzuwenden ist. Wäscht man nachher und trocknet das Zeug, so sieht man deutlich die mehr oder weniger starke Einwirkung der elektrolytischen Educte der Nitrate oder Chlorüre oder beider.*)

*) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel, 1866, Seiten 640—732. Meine Arbeit: „Ueber die chemische Beschaffenheit von Basels Grund-, Bach-, Fluss und Quellwasser, mit besonderer Berücksichtigung der sanitarischen Frage. (als erster Theil.)“ — Ferners meine Arbeiten: „Zur Infection des Bodens und Bodenwassers“, Programme der Basler Gewerbeschule, 1872. — „Einige Angaben über die Mineralbestandtheile der Basler Trinkwasser“, Verhandlungen der naturf. Gesellschaft Basels, 1875. — Beitrag zur Kenntniss der Chemie der atmosphärischen Niederschläge mit besonderer Berücksichtigung deren Gehaltes an Salpetersäure“, Fresenius, Zeitschrift IX, X und XI Jahrgang. — Journal für praktische Chemie, Band 4, Seite 139, 1871. — Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft Basel 1870 und 71. — „Beitrag zur Chemie der natürlichen Wasser.“ — Schweizerische naturforschende Geseilschaft, Frauenfeld 1871. —

MEMORIAL LIBRARY

Schon mit den reinsten Quellwässern, sowie mit Bach- und Flusswässern wird man eine mehr oder weniger starke Degradation des in hellem Tone anzuwendenden Indigblaus wahrnehmen können, besonders aber mit dem an Ammoniaknitrat oft ziemlich reichen Regenwasser und Schnee, und mit den an Nitraten und Nitriten oft sehr reichlich versehenen, aus inficirtem Boden, besonders des städtischen Untergrundes, stammenden Grund-, Pump- oder Sodbrunnenwässern.

Mit Gemischen von Salpeter- und Kochsalzlösung in neutraler, saurer oder alkalisch gemachter Lösung erhielt ich ebenfalls, wie mit den Lösungen der einzelnen Salze, gute Resultate.

Ich habe das Indigblau auch mit Hilfe der Elektrolyse einer durch Aetzkali alkalisch gemachten Kaliumchloratlösung geätzt und ein sehr schönes Weiss erzielt; das Zeug wurde bei richtigem Arbeiten auch in diesem Falle nicht angegriffen. Unter der mit der Elektrolytenlösung oder mit blosser Aetzkalilösung getränkten Zeugunterlage war ein negatives Platinblech; die aufliegende positive Elektrode bestand ebenfalls aus Platin.

Hat man nun aber das Indigblau auf dem einen oder anderen elektrochemischen Wege örtlich gebleicht, so kann man die erhaltene weisse Aetzung in keiner Weise, weder hinsichtlich der Stärke der Faser noch hinsichtlich der Reinheit des Weiss, von der nach einem der in den Fabriken gebräuchlichen Verfahren erhaltenen unterscheiden. Ich habe auf verschiedenen in Fabriken gefärbten und mit weissen Zeichnungen versehenen Mustern neben die schon vorhandenen weissen Zeichnungen andere mit Hilfe der Elektrolyse dazwischen geätzt und sehr oft noch schöneres blendenderes Weiss wie jene erhalten. Fehlerhaftes Weiss der Fabriken lässt sich durch elektro-chemisches Nachätzen ausbessern und verschönern, wobei vorhanden gebliebene blaue Fleckchen dadurch entfernt werden, dass man den betreffenden Theil des Stückes auf eine die negative Elektrode bildende Bleiplatte legt, die fehlerhafte auszubessernde kleine Stelle mittelst eines Pinsels zum Beispiele mit der angesäuerten Salpeterlösung bestreicht und durch Berühren mit einem unten abgerundeten Platinstifte oder mit einer nicht scharfen Platinkante, welche die positive Elektrode bilden, ätzt.

Wenden wir uns nun zur Besprechung der elektro-chemischen Aetzung des Türkischroths, wobei wir uns derselben Vorrichtungen wie beim Aetzen des Indigblaus bedienen. Als Elektrolyt wenden wir hier am besten die angesäuerte oder die mit Aetzalkali versetzte Lösung der Chlorverbindung eines alkalischen Metalls oder eines alkalischen Erdmetalles an. Ich habe mich meistens des Kochsalzes bedient. Tränkt man die Zeugunterlage mit verdünnter Schwefelsäure und das Zeugmuster mit einer mit derselben Säure versetzten Kochsalzlösung unter Anwendung einer Bleiplatte oder eines Platinbleches als negative, sowie eines Platinbleches als positive Elektrode, so wird beim Durchgehen des Stromes das Türkischroth in ein gelbliches Weiss oder in eine hellgelblichbräunliche Farbe, ähnlich derjenigen von auf Weisszeug verursachten hellen Kaffeeflecken verwandelt. Bei nicht weit genug vorgeschrittener Aetzung erscheint eine hellröthliche Zeichnung auf dem dunkelrothen Grunde.

Statt Kochsalz kann auch Salmiak verwendet werden, woraus an der negativen Elektrode Ammoniak frei wird, während an der positiven Elektrode Salzsäure auftritt, welche sich weiter in Wasserstoff und Chlor zerlegt, welch letzteres das Türkischroth bleicht, jedoch ebenfalls nicht bis zum eigentlichen Weiss, sondern nur bis zu jenem Kaffeefleckengelb. Beim Ansäuern der Salmiaklösung mit Schwefelsäure geht die Aetzung nicht viel schneller vor sich und wird das Roth auch nicht bis zum eigentlichen Weiss gebleicht.

Bei Anwendung einer neutralen Chlorcalciumlösung erhielt ich mit Platinelektroden eine Aetzung bis zum hellen Saumongelb auf der der positiven Elektrode zugekehrten Zeugfläche, während, wie schon gesagt, unter denselben Umständen indigblaues Zeug durch und durch gebleicht wird. Bei Anwendung von Bleielektroden wurde das türkischrothe Zeug mit demselben Elektrolyten durch und durch gelb geätzt, wobei oben noch einzelne dunkelbraungelbe Punkte und Fleckchen, unten nur noch einzelne röthliche Fleckchen zu be-

merken waren, während bei nur halb so lange dauernder Einwirkung des Stromes indigblaues Zeug durch und durch Weiss geätzt wird, unter Zurückbleiben höchstens von bläulichen Stellen namentlich auf der unteren der negativen Elektrode zugekehrten Fläche. Bei Zusatz jener organischen Säuren, welche bei den gewöhnlichen Aetzverfahren der Türkischrothfabriken gebräuchlich sind, erhielt ich keine besseren Resultate. Bei Zusatz zum Beispiele von Weinsteinsäurelösung zur Salmiaklösung entstand auch nur gelbliche Aetzung, ebenso bei weiterem Zusatze von Citronensäure, selbst bei Mitanwendung von Schwefelsäure. Bei Anstellung eines vergleichenden Versuches mit weissem, auf gleiche Weise getränktem Zeuge, blieb dasselbe an der negativen Platinelektrode weiss, während sich an der positiven braune bis braunschwarze, wohl von Zersetzungsproducten der kohlenstoffreichen organischen Säuren herrührende Färbung zeigte.

Gerade wie beim Indigblau kann die Aetzung des Türkischroths unter Anwendung zweier Platinelektroden auch mit der durch Aetzkali oder Aetznatron alkalisch gemachten Lösung eines Chlormetalls, zum Beispiele des Kochsalzes, vorgenommen werden; doch gelangt man auch hier, je nach der Qualität des Türkischroths und je nach der Stärke und Dauer des Stromes, nur zu jenem bräunlichgelblichen Weiss der Kaffeeflecken bis höchstens zu einem gelblichen Weiss oder im allerbesten Falle zu einem Weiss mit gelblichem Stich, während das Indigblau, wie wir schon sahen, schnell und rein weiss geätzt wird. Selbst nachheriges Durchziehen durch verdünnte Schwefelsäure, auch noch so lange dauerndes Auskochen mit Wasser oder sogar mit Seifenlösung verhilft nicht zum eigentlichen Weiss.

Bei einem vergleichenden Versuche mit durch Aetzkali alkalisch gemachter Kochsalzlösung unter Benützung zweier Platinelektroden wurde das küpenblaue Muster rasch geätzt. Die mit dem als positive Elektrode dienenden Platinstifte hervorgerufenen Buchstaben und Zeichnungen waren auf beiden Seiten schneeweiss, wobei ein Fliessen mehr auf der positiven oberen Fläche wie an der negativen unteren zu bemerken war. Beim Türkischroth, welches bis zum kaffeefleckengelb, ja bei genügender Stromdauer sogar bis zum Weiss mit leichtem gelblichem Scheine an einzelnen Stellen nahe des Randes gebleicht wurde, war die Aetzung schärfer auf der positiven, geflossen auf der negativen Seite.

Ich erwähne hier, dass beim Tränken des türkischrothen Zeuges mit ziemlich concentrirter Aetzkalilösung und bei Anwendung von Platinelektroden sich nach der Elektrolyse an der positiven Elektrode viel Weiss, untermischt mit noch hellem Roth und an der negativen Elektrode unverändertes Roth neben einzelnen weissen Flecken zeigte. Bei demselben Versuche mit küpenblauem Zeuge erschien an der positiven Elektrode Weiss mit einzelnen blauen Fleckchen und mit gelben Stellen untermischt, während an der negativen Elektrode wenig Weiss und viel Blau nebst etwas Gelb zu bemerken war. Bei einer anderen Operation zeigte sich an der positiven Elektrode ziemlich viel Gelbbraun, namentlich am Rande, während in der Mitte hauptsächlich unverändertes Blau war; an der negativen Elektrode erschien nur wenig Gelbbraun, neben dem unveränderten Blau.

Ich ätzte das Türkischroth auch mit einer alkalisch gemachten chlorsauren Kalilösung, wobei das Zeug vollständig unversehrt bleibt, das Roth aber nicht so rasch und auch nicht so vollständig wie durch die schon erwähnten Elektrolyten zerstört wird. Während es am Rande unter dem positiven Platinbleche bereits weiss gebleicht war, war es in der Mitte noch von vielen rothen Streifen durchzogen.

Während wir eine Salpeterlösung, und zwar eine mit Schwefelsäure oder mit Alkali versetzte, als ein vorzügliches Mittel zum schnellen und vollständigen Weissätzen des Küpenblaus kennen gelernt haben, kann dieselbe zum Weissätzen des Türkischroths deshalb nicht dienen, weil, wie wir im zweitnächsten Abschnitte sehen werden, durch deren Elektrolyse in Gegenwart des Türkischroths eine neue Färbung durch Bildung von Nitroalizarin, jenem von Strobel zuerst beobachteten orangenen Farbstoff,

auftritt. Nur bei Vermischen der sauren oder alkalischen Salpeterlösung mit Kochsalz konnte die Umänderung der türkischrothen Farbe in jenen kaffeefleckengelben bis gelblichweissen Ton bewirkt werden.

Wie wir aus dem Gesagten ersehen, erlangt man bei der Aetzung des Türkischroths auf dem einen oder anderen elektro-chemischen Wege niemals das eigentliche reine Weiss, sondern nur jenen gelblichweissen oder kaffeefleckenfarbigen, hell bräunlichgraulichgelben Ton, wie man ihn auch nach dem rein chemischen Aetzverfahren auf Türkischroth erhält. Man braucht aber das geätzte Zeug nach dem Waschen nur durch eine sehr verdünnte Chlorkalk- oder Chlornatronlösung in der Kälte während einigen Minuten und hernach noch durch ein sehr verdünntes Säure-, namentlich Salzsäurebad zu ziehen, um nach dem Waschen ein schönes reines Weiss vor sich zu haben.

Tränkt man das türkischrothe Zeug mit Chlorkalk- oder Chlornatronlösung, legt man es auf die ebenfalls getränkte Unterlage, welche auf der negativen Platinelektrode ruht, so erhält man nach Auflegen des als positive Elektrode dienenden Platinbleches nicht eine reine weisse, sondern nur eine gelblichweisse Aetzung. Chlorkalk- und Chlornatronlösung können somit ebenfalls zur elektrolytischen Aetzung des Türkischroths dienen, wenn sie auch schon nicht zum reinen, sondern nur zum gelblichen Weiss führen, während sie nach Beendigung einer mit Chlormetallen ausgeführten elektrochemischen Operation als Schlussbleichbad ganz vorzügliche Dienste für die endgiltige Weissbleiche leisten.

E.

Ueber Bildung von Oxycellulose auf elektrochemischem Wege.

Beim Aetzen der Farben auf elektrochemischem Wege, wie ich es im letzten Abschnitte beschrieben hatte, geschieht ausser der Zerstörung des isolirten oder des an ein Metalloxyd gebundenen Farbstoffes, also ausser dem Weissbleichen zum Beispiele des Indigblaus oder Türkischroths durch den Einfluss der an der positiven Elektrode aus den Elektrolyten entwickelten Edukte noch eine chemische Wirkung, welche dem Auge nicht sichtbar ist, nämlich die Veränderung der Pflanzenfaser, der Baumwolle oder des Leinen zu sogenannter Oxycellulose.

Sobald ich mit den umfangreichen Untersuchungen von Georges Witz, jenes leider zu früh der Wissenschaft und der Industrie entrissenen Industriellen von Rouen, über gewisse in der Bleicherei stattfindende Veränderungen der Baumwollfaser*), sowie mit den ihnen nachfolgenden Mittheilungen von Heinrich Schmid**) über Oxycellulose bekannt geworden war, habe ich Versuche darüber angestellt, um zu entscheiden, ob diese Veränderung der Baumwoll- oder Leinenfaser nicht auch auf elektrochemischem Wege bewirkt werden könnte. Erst seit meinen Publicationen***) wurde ich durch das Protokoll der Sitzung des Comité de Chimie der Société Industrielle de Mulhouse vom 12. November 1884 darauf aufmerksam gemacht, dass ich die von Herrn G. Witz auf Seite 196 seiner Arbeit angeführten zwei elektrolytischen und unter den vielen anderen Mittheilungen nicht besonders hervorgehobenen Versuche mit Baumwolle übersehen hatte. Bei dem einen Versuche hatte Herr Witz den Strom auf mit reinem Wasser getränktes Baumwollzeug einwirken lassen, beim anderen auf solches, welches mit Wasser getränkt worden war, welches 5 pro mille caustisches Natron, frei von Spuren von Chlorüren, enthielt, also schwach alkalisch war. Herr G. Witz hatte zu diesen Versuchen dieselbe Art der Einwirkung des Stromes gewählt, welche ich zu meinen früheren Versuchen angewandt und bereits in meinen Publikationen beschrieben hatte.****)

Die lange Reihe von zahlreichen Versuchen über die Umwandlung der Cellulose auf elektrochemischem Wege hatte ich in der Weise angestellt, dass ich das Baumwoll- oder Leinenzeug mit den verschiedenartigsten Salzlösungen, und zwar bei einem Theile der Versuche mit einer Lösung von Salpeter, bei dem anderen mit einer solchen von Kochsalz, bei wieder anderen Versuchen mit einer Lösung von chlorsaurem Kali tränkte. Die angewandten Elektrolytenlösungen waren entweder neutral oder angesäuert oder mit einem Alkali versetzt.

*) Bulletin de la Société Industrielle de Rouen: Recherches sur certaines altérations du coton accidentelles dans le blanchiment par Mr. Georges Witz; 1882, Bulletin de septembre et octobre, Seiten 416—477, und Recherches sur certaines altérations du coton (II partie) et applications à la teinture durch Denselben; 1883, Bulletin de mars et avril, Seiten 169—242. — Polytechn. Journal 1883, Band 250, Seite 271.

**) Bulletin de la Société Industrielle de Rouen; 1884, pag. 123.

***) Electricien 1884, Nr. 84, Seiten 302, 303. — Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse und Séances du Comité de Chimie du 8. octobre et 10. décembre 1884. — Dingler's polytechn. Journal 1884, Band 254, Seite 42. — Centralblatt für die Textilindustrie, Berlin 1884, Seiten 950 und 1006. — Polytechnisches Notizblatt, 1885, Nr. 18. — Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien, III. Jahrgang, 1885, 8. Heft, Seite 235.

****) Deux plis cachetés, ouverts dans la séance mensuelle de la Société Industrielle du 27. avril 1882.

Somit hatte ich meine Versuche mit ganz anderen Lösungen angestellt als diejenigen waren, welche Herr Witz zu seinen zwei elektrolytischen Versuchen angewandt hatte.

Das mit der einen oder anderen Lösung getränkte Zeug wurde auf eine acht- bis sechzehnfache ebenfalls getränkte Zeugunterlage gelegt, welche ihrerseits auf einem als negative Elektrode dienenden Platinbleche ruhte. Wenn nun das oberste Zeugstück mit einem als positive Elektrode dienenden Platinbleche berührt wird, so verändert sich durch die während kürzerer oder längerer Zeit stattfindende Einwirkung des Stromes, das heisst durch die an der positiven Elektrode frei werdenden Producte, die Pflanzenfaser in der Weise mehr oder weniger stark, dass dieselbe nachher an allen von der positiven Elektrode berührt gewesenen Stellen gewisse Farbstoffe weit begieriger anzieht, als es die gewöhnliche Pflanzenfaser zu thun pflegt nämlich gerade so als wäre sie an allen diesen Stellen gebeizt worden. Färbt man das Baumwoll- oder Leinenzeug, wie es auch Herr Witz bei seinen Versuchen zur Erkennung der gebildeten Oxycellulose zu thun pflegte, mit Methylenblau und behandelt man dasselbe nachher selbst mehrere Male mit kochendem Wasser, so sind die von der positiven Elektrode bedeckt gewesenen Stellen je nach der Dauer der Einwirkung des Stromes, je nach dem angewandten Elektrolyten, je nachdem dessen Lösung neutral sauer oder alkalisch war, mehr oder weniger lebhaft bis dunkelblau. Rings aber um die veränderten Stellen herum ist die Baumwoll- oder Leinenfaser weit heller blau gefärbt, so dass eine dunkelblaue Zeichnung auf mehr oder weniger hellem Grunde, je nach der Natur und der mehr oder weniger grossen Reinheit der benützten Zeugfaser und je nach dem Bleichen derselben, erscheint. Durch Behandlung des an gewissen Stellen in Oxycellulose verwandelten und hernach mit Methylenblau oder Fuchsin ausgefärbten Baumwoll- oder Leinenzeuges mit einer kochenden Seifenlösung kann die bläuliche oder röthliche Färbung des Bodens fast zum Weiss entfärbt werden, während die auf den in Oxycellulose verwandelten Stellen befindliche Färbung kaum angegriffen wird, das heisst, sich so verhält, als wäre die Pflanzenfaser vor dem Färben gebeizt und desshalb solid gefärbt worden. Bei zu starker Wirkung des Stromes zerriss auch bei meinen Versuchen, wie bei denjenigen von G. Witz, die Faser und wurde das Gewebe durchlöchert.

Ich will einige Versuche beschreiben, bei welchen, wenn ich nichts besonderes erwähne, Platinelektroden dienten. Baumwoll- und Leinenzeug wurden mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten, nicht zu concentrirten Kochsalzlösung getränkt und in beschriebener Weise dem Strome ausgesetzt. An der positiven Elektrode geschah eine solche Umänderung der Cellulose, dass bei dem nachfolgenden Auskochen mit Wasser, Färben mit Methylenblau und Wiederauskochen mit Wasser eine der Form der positiven Platinelektrode entsprechende dunkelblaue Zeichnung auf hellblauem Grunde erschien. Man kann diese mit kochender Seifenlösung behandeln und schliesslich wieder mit Wasser auskochen, ohne eine Abnahme der dunkelblauen Färbung auf dem nun nur noch hellbläulichen Grunde wahrzunehmen. Die Oxycellulose hatte sich eben durchaus wie gebeizte Baumwolle verhalten.

Eben dieselbe Umänderung der Cellulose in Oxycellulose geschieht bei Anwendung einer durch Aetzkali oder Aetznatron alkalisch gemachten Kochsalzlösung. Da, wo die positive Platinelektrode auf dem Baumwoll- oder Leinenzeuge aufgelegen hatte, färbt sich die Faser nachher im Methylenblaubade dunkelblau, während ringsherum der weisse Boden blos eine hellblaue Färbung annimmt. Auch hier zeigt sich die schon erwähnte Thatsache, dass bei Anwendung alkalischer Elektrolytenlösungen gerne ein Fliessen und also eine Verbreitung der Reaction in die Umgebung stattfindet.

Schon eine concentrirte Kochsalzlösung kann bei genügender Wirkung des Stromes zu einer ziemlich lebhaften Methylenblaufärbung auf bläulichem Grunde führen. Bei zu kurzer Einwirkung des Stromes gewahrt man natürlich nur eine leise Spur von dunklerer Blaufärbung oder gar keinen Unterschied in der Färbung der unter der positiven Elektrode gelegenen und der sie umgebenden Stellen des Zeugmusters.

Wird eine mit Schwefelsäure angesäuerte Salpeterlösung verwendet, so geschieht dieselbe Metamorphose und beim Ausfärben mit Methylenblau oder Fuchsin erscheint ebenfalls die dunkelblaue oder die rothe Zeichnung auf hellerem Grunde.

Bei Anwendung einer mit Aetzkali vermischten Salpeterlösung, unter Mithilfe von Platinelektroden, erhält man Dunkelblau auf hellblaulichem Grunde nach Ausführunng der Reaktion mit Methylenblau.

Ebenso gute Resultate erhält man mit dem Gemische einer durch Schwefelsäure angesäuerten oder mit Alkali versetzten Kochsalz- oder Salpeterlösung.

Ich erhielt auch eine starke Wirkung mit angesäuerter chlorsaurer Kalilösung. Bei alkalisch gemachter Chloratlösung hingegen war die Reaktion je nach der Dauer der Stromeinwirkung nur sehr schwach oder fast null.

Die Dauer der Stromeinwirkung war bei meinen bisherigen Versuchen zwei bis höchstens zehn Minuten. Die Hauptwirkung sieht man auf der oberen Fläche des Zeugmusters, welche von der positiven Platinelektrode berührt wurde; doch lässt sich die Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose auch auf der Rückseite wahrnehmen, wenn nämlich die Concentration der Elektrolytenlösung und der Strom stark genug waren.

Auch bei Anwendung einer Zinkplatte als negative und eines Zinkblechs oder eines abgerundeten Zinkstiftes als positive Elektrode erhielt ich nach Auskochen des mit Kochsalzlösung getränkt und der Elektrolyse unterworfen gewesenen Zeuges mit Wasser, Färben in Methylenblau, Wiederauskochen mit Wasser, sowie nach schliesslicher Behandlung mit kochender Seifenlösung und Wiederauskochen mit Wasser, einen dunkelblauen Abdruck des Blechs, Schriftzüge oder Zeichnungen von ebenderselben Farbe auf hellblauem Grunde.

Als ich ein mit Kochsalzlösung getränktes Zeug auf eine negative Bleielektrode legte, einen Platinstift als positive Elektrode aufsetzte und damit langsam schrieb, hernach kochend auswusch, mit Methylenblau färbte, wieder kochend wusch, mit kochender Seifenlösung behandelte und wiederum mit Wasser auskochte, sah ich nun im reflektirten Lichte deutlich auf der vom Stifte berührt gewesenen Seite des Zeuges auf bläulichem Grunde das Symbol „NaCl“ in blauen Umrissen der beiden Buchstaben, ausgefüllt mit mehr oder weniger hellem Gelb, während ich erst im durchscheinenden Lichte die ebenfalls durch Bildung von Oxycellulose hervorgerufenen Zeichen „Pb — und Pt +“ erkennen konnte.

Bei einem anderen Versuche mit derselben Kochsalzlösung, unter Anwendung derselben Elektroden, sah ich nach dem Ausfärben im reflektirten Lichte überall nur die bläuliche Färbung, im durchscheinenden Lichte aber die Schriftzüge meines Namens, ferner die Symbole „Pb —, Pt + und NaCl.“

Beim Aetzen des Türkischroths und Küpenblaus auf elektrolytischem Wege, wie ich es im Abschnitte IX D auseinandergesetzt hatte, ist die Cellulose an den geätzten Stellen immer in der in obigen Mittheilungen beschriebenen Weise verändert und zieht nun die Farbstoffe weit stärker an, als dies bei gewöhnlichem weissem Zeuge der Fall ist. Beim nachherigen Ausfärben in Methylenblau, Anilingrün, Fuchsin u. s. w. erhält man deshalb helle Färbungen auf dunklem Grunde. Ich war somit auch beim Aetzen von Türkischroth und Küpenblau auf elektrochemischem Wege zu demselben Resultate gelangt, welches man nach den Untersuchungen von Georges Witz auf gewöhnlichem chemischem Wege stets zu erhalten pflegt. Eine Aetzung von Türkischroth oder Küpenblau ohne Bildung von Oxycellulose an den geätzten Stellen gibt es nicht.

Herr G. Witz gab in der Sitzung des Comité de Chimie der Société Industrielle de Rouen vom 11. Juli 1884 bezüglich der von Herrn Albert Scheurer gefundenen Thatsache des Aetzens von Türkischroth und Indigblau mit Chlorgas in Gegenwart von Alkalien interessante Aufschlüsse und wies eine Reihe von Mustern mit Aetzungen auf Blau und Roth von grosser

Sauberkeit vor, indem er bemerkte, dass bei diesem Verfahren die von ihm entdeckte Oxycellulose gebildet werde. Auf diese Eventualität hatte ich bereits in meinen Publicationen über Bildung der Oxycellulose auf elektrochemischem Wege hingewiesen, ehe ich in den mir erst später zugegangenen Bulletins vom Mai und Juni 1884 der Société Industrielle de Rouen die Notiz des Herrn Witz las. Herr Witz und ich haben somit ganz unabhängig von einander und auf verschiedenen Wegen nachgewiesen, dass sich die Cellulose der Baumwolle und des Leinens beim Aetzen der darauf fixirten Farben, wie zum Beispiele des Indigoblaus und Türkischroths, ebenfalls in Oxycellulose verwandelt.

F.

Ueber die Herstellung neuer Farbentöne auf gefärbtem Zeuge mit Hilfe der Elektrolyse.

Nachdem ich im vorletzten Abschnitte von der Zerstörung der auf Zeug fixirten Farbstoffe, zum Beispiele des Indigblaus und Türkischroths auf elektrolytischem Wege gesprochen hatte, will ich nun an der Hand von einigen speciellen Fällen erläutern, wie es möglich ist an die Stelle schon vorhandener Färbungen neue Farbentöne zu setzen.

1. Schon beim Aetzen, zum Beispiele des Indigblaus und Türkischroths, wird, wie ich dies im letzten Abschnitte beschrieben habe, die Baumwollfaser durch denselben elektrolytischen Vorgang, welcher den Farbstoff zerstört, in Oxycellulose übergeführt. Diese unterscheidet sich zwar äusserlich nicht von der Cellulose, kann aber leicht dadurch von ihr unterschieden werden, dass sie eine Reihe von Farbstoffen, welche sich gegenüber der Cellulose nur wie sogenannte adjective Farbstoffe verhalten, das heisst, welche von derselben ohne Dazwischenkunft anderer Stoffe, welche gleichzeitige Anziehung gegen die Faser und gegen die Farbstoffe ausüben und welche man Beizen nennt, nicht angezogen werden, mit derselben Leichtigkeit anzieht, als wenn sie vorerst gebeizt worden wäre. Methylenblau und Fuchsin zum Beispiele werden, wie wir sahen, von der Oxycellulose angezogen, wie wenn die Faser mit Tannin, Eiweiss oder sonst einem jener bekannten Zwischenmittel gebeizt worden wäre, und verhalten sich nun gegenüber der Faser wie sogenannte substantive Farbstoffe. Hat man indigblaues oder türkischrothes Zeug weiss geätzt, so kann man durch Ausfärben desselben mit einem Methylenblau- oder Fuchsinbade, an Stelle der weiss geätzten, blaue oder fuchsinrothe Färbung erhalten, wobei zugleich auch der küpenblaue oder türkischrothe Boden neu nuancirt wird.

2. Wollte man Türkischroth in gleicher Weise wie Indigblau mit angesäuerter Salpeterlösung durch Elektrolyse ätzen, tränkte man hiezu das türkischrothe Zeug mit der durch Schwefelsäure angesäuerten Salpeterlösung, so würde sich an der positiven Elektrode das Roth in Orange verwandeln, weil sich dasselbe in jenes zuerst von Strobel beobachtete orangefarbige Umwandlungsproduct des Alizarins, in Nitroalizarin oder Alizarinorange umwandelt, in jenen durch Substitution von Wasserstoff im Alizarin durch NO^2 entstehenden Farbstoff, indem durch die Elektrolyse der Salpeterlösung und den dabei an der positiven Elektrode auftretenden Salpetersäurerest NO^3, respective durch einen Theil dessen Sauerstoffs ein Atom Wasserstoff aus dem Alizarinmolekül wegoxydirt und an dessen Stelle die Nitrogruppe NO^2 substituirt wird. Man kann auf solche Weise gelborangene bis rothorangene Schriftzüge, Zeichnungen, Abdrücke von Modeln oder Stempeln, von aus Platinblech geschnittenen Figuren u. s. w. auf türkischrothem Gewebe erhalten.

Zu den Elektroden verwende ich Platin, obgleich ich auch bei Anwendung einer Nickelplatte als negative und des Platins als positive Elektrode zur Umwandlung in Orange gelangte.

Zusatz von organischen Säuren, wie Weinsteinsäure, Citronensäure, Oxalsäure u. s. w. ist nicht erwünscht. Ich bemerkte sogar bei deren Zusatz, bei Anwendung zum Beispiele einer Nickelplatte als negative und eines Platinbleches als positive Elektrode, die Bildung von gelblichem oder sogar reinem Weiss, also wirkliche Aetzung oder Bleichung. Auch hier gilt dasselbe, was ich schon früher auseinandergesetzt hatte, betreffend Vorsichtsmassregeln, um zu verhüten, dass das Zeug nicht zerreisse. Wendet man zur

positiven Elektrode, zu den Plättchen oder zum Schreibstifte Gold an, so erhält man kein Orange, sondern Braunschwarz bis reines Schwarz. Statt Kalinitrat kann man auch Ammoniaknitrat verwenden.

Arbeitet man statt mit einer angesäuerten, mit einer durch Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron alkalisch gemachten Salpeterlösung, so erhält man ebenfalls das Orange.

Dieses Alizarinorange oder Nitroalizarin, dessen Bildung 1874 von Ch. Strobel, meinem ehemaligen lieben Schüler, gleich Anfangs seiner praktischen Laufbahn beobachtet wurde, als er mit Alizarinroth gefärbte Stoffe während 4—5 Minuten der Einwirkung eines Gemisches von Salpetrigsäure- und Untersalpetersäure-Dämpfen (vapeurs nitreuses oder rutilantes) aussetzte,[1]) wurde hernach in Substanz im kleineren Masstabe von Rosenstiehl[2]) und im Grossen von Caro dargestellt,[3]) indem sie salpetrigsaure Dämpfe auf eine dünne Schichte von Alizarin einwirken liessen. Caro erhielt es auch durch Behandeln einer Lösung von Alizarin in Aether, Eisessig, Petroleum oder Nitrobenzol mit salpetriger Säure oder Salpetersäure, Simon hingegen durch Kochen von Dinitrometaoxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge. Es ist die eine von den zwei bis dahin genau untersuchten, der Theorie nach möglichen sechs Isomerieen des Mononitroalizarins, nämlich das β Nitroalizarin

$$C^6 H^4 \left\{ \begin{matrix} (1)\ CO\ (1) \\ (2)\ CO\ (2) \end{matrix} \right\} C^6 H \left\{ \begin{matrix} (5)\ NO^2 \\ (4)\ OH \\ (3)\ OH \end{matrix} \right.$$

während das α Nitroalizarin

$$C^6 H^4 \left\{ \begin{matrix} (1)\ CO\ (1) \\ (2)\ CO\ (2) \end{matrix} \right\} C^6 H \left\{ \begin{matrix} (6)\ NO^2 \\ (4)\ OH \\ (3)\ OH \end{matrix} \right.$$

nach Perkin durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diacetylalizarin und das γ Nitroalizarin

$$C^6 H^3 (NO^2) \left\{ \begin{matrix} (1)\ CO\ (1) \\ (2)\ CO\ (2) \end{matrix} \right\} C^6 H^2 \left\{ \begin{matrix} (4)\ OH \\ (3)\ OH \end{matrix} \right.$$

nach Grawitz und Caro durch Nitrirung von Alizarin mit salpetriger Säure oder Salpetersäure in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure, nach Girard und Pabst durch Behandeln einer Lösung von Alizarin in Schwefelsäure mit jenen sogenannten Bleikammercrystallen entsteht. Wir verdanken obige Aufschlüsse über die Lagerung der Atome in den drei bereits erhaltenen Isomerieen den Arbeiten von Schunck, Römer, Caro und Rosenstiehl.

Nur das Strobel'sche β Nitroalizarin bildet den Farbstoff Alizarinorange, welcher in orangegelben Nadeln oder in Blättchen crystallisirt, seinen Lösungsmitteln eine gelbe Farbe ertheilt, in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe sich löst, in Form eines Alkalisalzes purpurroth aufgelöst wird und Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen hingegen matt röthlichviolett färbt. Ich entnehme darüber folgende Angaben jener hochinteressanten Arbeit A. Rosenstiehls: „Recherches sur les matières colorantes de la Garance.“[4]) Taucht man nach Strobel's Originalversuch in ein mit sogenannten Salpetrigsäuredämpfen gefülltes Gefäss ein in Krapproth oder

[1]) Mittheilungen an die Société Industrielle de Mulhouse durch Herrn Gustave Schaeffer den 29. September 1875. — Siehe Bulletin Tome XLVI, 1876, S. 127. — Berliner Berichte 1879 (12) 584.

[2]) Séances de la Société Ind. de Mulhouse vom 27. October 1875 und 29. März 1876. Siehe Bulletin Tome XLVI, S. 159, 243 und 247. — Comptes rendus de l'Académie de Paris 1876, **82**, 1455 und **83**, 73. — Berliner Berichte 1877, **10**, 1760 und 1879, **12**, 1008.

[3]) Berliner Berichte 1877, **10**, 1760 und 1879, **12**, 1008.

[4]) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, Juillet 1879, VIII. Abschnitt, S. 477.

künstlichem Alizarin gefärbtes oder damit bedrucktes Zeug, so verwandelt sich dessen Farbe in Orange, welches durch Waschen und durch Seifenbäder sogar noch lebhafter wird. Türkischroth wird schön lebhaft und solid orange. Schon 1828 erwähnte Kuhlmann in Lille in einer Arbeit über die Krappfarbstoffe,[1]) dass er beim Behandeln eines in Türkischroth gefärbten Baumwollzeugs mit etwas verdünnter Salpetersäure eine sehr schöne und sehr solide hochorangene Färbung (couleur aurore) erhalten habe und O'Neill[2]) hatte Versuche über die Wirkung der mit Luft vermischten Salpetrigsäuredämpfe auf befeuchtetes Krapproth und Krapprosa angestellt, wobei dieselben orangen wurden. Erst nach Strobel's Mittheilungen an die Société Industrielle theilte Herr Steiner von Ribeauvillé derselben Gesellschaft ein von ihm schon 1872 aufgefundenes, aber geheim gehaltenes Verfahren mit, um durch Aufdrucken eines aus Bleinitrat und Weinsteinsäure bestehenden Gemisches auf Türkischroth und Rosa, rasches Trocknen bei 60° C. und nachheriges Waschen, letzteres in schöne Fleischfarbe, ersteres aber in Orange umzuwandeln. Rosenstiehl aber, welcher bewiesen hatte, dass das Krapproth nicht allein durch das Alizarin, sondern durch das Gemisch von Alizarin und Purpurin, und dass das durch künstliches Alizarin gewonnene Roth dem Gemisch von Alizarin, Isopurpurin und Flavopurpurin, welche darin enthalten sind, seine Entstehung verdankt, zeigte schlagend durch eine Reihe von Versuchen mit den verschiedenen Farbstoffen, dass das reine Alizarin die Erzeugerin der orangenen Farbe ist und dass man mit dem Roth des Handels eine um so weniger intensive Orangefarbe erhält, je weniger reich es an Alizarin ist, weil die, zum Beispiele aus Stärke und Salpetersäure erhaltenen Dämpfe die mit Pseudopurpurin, Purpurin, Isopurpurin und Flavopurpurin gefärbten Stoffe fast vollständig entfärben. Wie vorher das Alizarin, so findet sich nachher auch das Alizarinorange in Form eines Thonerdelackes vor. Die Formel des Alizarinorange ist nach Rosenstiehl's Elementaranalyse:

$$C^{14}\ H^{7}\ (NO^{2})\ O^{4}.$$

Für die Bildung desselben nach Strobel's Methode gab er folgende durch eine Gleichung ausgedrückte Erklärung:

$$C^{14}\ H^{7}\ (H)\ O^{4} + 2\ NO^{2} = NO^{2}\ H + C^{14}\ H^{7}\ (NO^{2})\ O^{4}.$$

Ein Molekül Stickstoffbioxyd bildet somit mit dem achten Atome Wasserstoff des Alizarins Salpetrige Säure, welche in der festen gebildeten orangenen Substanz condensirt bleibt, aus der durch das Auswaschen Untersalpetersäuregas entweicht, während Salpetersäure im Waschwasser sich löst. Das zweite Molekül NO^{2} ist als Radikal an die Stelle des aus dem Alizarinmoleküle ausgetretenen Wasserstoffes getreten.

Wie wir sahen, ist es mir gelungen, das Alizarinorange auch auf elektrochemischem Wege zu erhalten, das heisst, das bereits auf der Faser in Form eines Thonerdelacks fixirte Alizarin mit Hilfe der Elektrolyse salpetersaurer Salze in das Strobel'sche β Nitroalizarin überzuführen. Bei einem späteren Anlasse hoffe ich über ebenfalls begonnene andere Versuche zu berichten, um denselben Farbstoff in Substanz auf elektrochemischem Wege darzustellen und durch die Elementaranalyse dessen wirkliche Identität mit dem auf gewöhnlichem chemischem Wege erhaltenen Alizarinorange zu constatiren.

3. Während wir unter 1) dadurch zu neu nuancirten Zeichnungen — zum Beispiele auf indigblauem oder türkischrothem Grunde gelangten, dass wir den alten Farbenton mit Hilfe der Elektrolyse wegätzten, dabei zu gleicher Zeit die Cellulose in Oxycellulose umwandelten und diese dann in gewissen Farbstofflösungen ausfärbten; während wir ferner unter 2) eine Farbenänderung bewirkten, indem wir mit Hilfe der Elektrolyse gewisser Lösungen, mit welchen das Zeug getränkt war, den alten Farbstoff oder Farbstofflack in einen neuen umwandelten, zum Beispiele mit Hilfe der Elek-

[1]) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse T. I, S. 174.
[2]) Dictionary of calico-printing and dyeing, S. 161, 1862.

trolyse salpetersaurer Salze das Alizarin oder vielmehr den Alizarinthonerdelack in Alizarinorange oder dessen Thonerdeverbindung, wollen wir nun eine Umänderung der alten Nuance dadurch bewirken, dass wir, statt auf weissem Zeuge, die elektrolytische Entwicklung von Farbstoffen auf schon gefärbtem Zeuge, zum Beispiele auf indigblauem oder türkischrothem, vor sich gehen lassen, wodurch wir an den, der Wirkung ausgesetzt gewesenen Stellen zu neuen Farbentönen auf dem alten Farbboden gelangen.

Tränkt man zum Beispiele ein küpenblaues Stück Baumwollzeug mit Rhodankaliumlösung und legt man es auf eine in ebensolcher Weise getränkte acht- bis sechzehnfache Zeugunterlage, welche auf einem als negative Elektrode dienenden Platinbleche liegt, so erhält man durch Auflegen eines Platinbleches oder in Platinblech ausgeschnittener Figuren, Buchstaben u. s. w., oder des Platintiegelrandes, oder auch durch Aufsetzen und Hin- und Herbewegen eines Platinstiftes, welche alle die Rolle der positiven Elektrode zu spielen haben, als Hauptfärbung Grün, das heisst das Gemisch von Küpenblau und Persulfocyangelb oder Canarin. Bei Anstellung eines solchen Versuches mit einem achtfach zusammengelegten Zeugmusterchen erhielt ich, bei Verwendung eines viereckigen Platinbleches als positive Elektrode, zu oberst, also der letzteren Elektrode zugewendet, ein orangegelbes aber grün umsäumtes Viereck, dessen Rand auch eine rothorangene Färbung zeigte. Im Orangegelb waren auch Flecken von Grün und von Orangeroth. Die Rückseite dieser obersten Zeuglage enthielt etwas Grün und viel Orangeroth mit grünem Rand und grüner Umsäumung. Die unterste, der negativen Elektrode zugekehrte Fläche war noch blau, ja noch lebhafter und dunkler blau wie der das Viereck umgebende Boden. Die mittleren küpenblauen Zeuglagen trugen alle ein rein grünes viereckiges Bild auf blauem Grunde.

Bei Anstellung eines gleichen Versuches mit türkischrothem Zeuge erhielt ich an der positiven Elektrode Rothorange bis Gelborange, während an der negativen Elektrode das Roth lebhafter als vorher war. Man erhält wohl auch hie und da ein mennigrothes helleres Viereck auf türkischrothem Grunde.

Man kann demnach durch Elektrolyse von Rhodankalium- oder Rhodanammoniumlösung von genügender Concentration Grün auf Küpenblau und Orange auf Türkischroth erhalten.

Bei Zusatz jener Substanzen zur Rhodanürlösung, durch deren Elektrolyse wir im vorletzten Abschnitte zur Weissätzung des Küpenblaus oder Türkischroths gelangt waren, erhielt ich bei Anwendung achtfach zusammengelegter Zeugmuster folgende Resultate:

a) Beim Tränken des Zeuges mit einem Gemische von Rhodankalium- und Salmiaklösung:

Auf weissem Zeuge: an der positiven Elektrode reines Orangegelb, während das Zeug an der negativen Elektrode weiss blieb; auf Türkischroth: an der positiven Elektrode Orangegelb, an der negativen ein noch feurigeres Roth wie vor der Reaction, während die Mittellagen des Zeuges orangeroth waren; auf Küpenblau: an der positiven Elektrode Weiss neben sehr wenig Gelb, mit ziemlich viel Grün, unter Hinterbleiben eines Restes von Blau; an der negativen Elektrode zu unterst erkannte ich die Form des auf der obersten Lage gelegenen Platinbleches nur an dem grünlichen Rande des noch ganz unveränderten Küpenblaus, während die mittleren Zeuglagen ein rein grünes Viereck auf indigblauem Grunde trugen.

Bei Anwendung derselben, aber noch mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung erhielt ich:

Auf weissem Zeuge an der positiven Elektrode Orangegelb, während an der negativen Elektrode das Zeug weiss blieb; Türkischroth wurde an der positiven Elektrode schön orangegelb, während es an der negativen unverändert roth blieb; Küpenblau wurde in der, an der positiven Elektrode zunächst liegenden Lage weiss, mit Spuren von Gelb und Grün und

neben einem Rest von Blau, während es an der negativen Elektrode blau blieb und in den mittleren Zeuglagen unter der Stelle des oben aufliegenden Platinblechs rein grün wurde.

b) Beim Tränken des Zeuges mit einem Gemische von Rhodankalium- und Kalisalpeterlösung erhielt ich:

Auf weissem Zeuge an der positiven Elektrode Orangegelb bis dunkel Röthlich Orange, während sich das Weiss an der negativen Elektrode durchaus nicht veränderte. Indigblau zeigte nachher an der positiven Elektrode viel Grün, daneben Canariengelb, lebhaftes Orangegelb, etwas Grüngelb und Orangeroth, während an der negativen Elektrode die Lage des positiven Platinbleches nur in Form eines geringen oder spurenhaften grünen Viereckrandes mit Küpenblauumsäumung innen und aussen zu erkennen war. Die mittleren Zeuglagen zeigen ein lebhaft grün gefärbtes viereckiges Bild, in welchem hie und da Reste von Blau sich vorfinden.

Beim Behandeln von türkischrothem, in derselben Lösung getränktem Zeuge beobachtete ich an der positiven Elektrode ausser rothorange noch rehbraune bis ockerbraune Färbung.

Wurde dasselbe Gemisch von Rhodankalium- und Salpeterlösung noch mit Schwefelsäure versetzt, so zeigten sich beim Küpenblau an der positiven Elektrode wechselnde Mengenverhältnisse von Grün und Gelb, neben sehr wenig Weiss. Die Faser erhielt leicht Risse. In den mittleren Zeuglagen war ebenfalls viel Grün neben etwas Gelb, und je mehr sich die Lagen der negativen Elektrode näherten, umsomehr verschwand das Grün und trat das unveränderte, ja sogar lebhafter gewordene Blau auf. Bei Türkischroth erhielt ich hingegen an der positiven Electrode ein rothorange gefärbtes Viereck mit gelborangenem Rande. Weisses Zeug wurde, wie schon in einem früheren Abschnitte erwähnt ist, an der positiven Elektrode lebhaft canariengelb, während an der negativen Elektrode nur der Rand des sonst farblos gebliebenen Vierecks gelblich gefärbt war.

Da das Canarin nach Herrn Heinrich Schmid's Untersuchungen als Anziehungsmittel für andere Farbstoffe dienen kann, so kann man bei solchen elektrochemischen Versuchen nach der Reaction noch beispielsweise mit Methylgrün, Methylenblau oder Fuchsin ausfärben, wodurch man neue Nuancen sowohl auf den mit Canarin gefärbten Stellen, als auch auf dem dieselben umgebenden Boden erhält.

4. Bei Versuchen mit Zeugmustern, welche auf zwölffacher, ebenfalls mit Zinnsalzlösung getränkter Zeugunterlage ruhten, wobei als unterste negative und als oben aufliegende positive Elektrode zwei Platinbleche wie bei früheren Versuchen dienten, erschien: auf Türkischroth unter dem viereckigen positiven Elektrodenbleche, dessen lebhaft chromgelbe scharf abgeschnittene Zeichnung an der negativen Elektrode eine ebensolche von lebhaft chromgelber Färbung, mit orangerothen Flecken vermischt; auf Indigblau an der positiven Elektrode weisse wenig geflossene Aetzung, welche sich bis unten zur negativen Elektrode erstreckte, wo aber zwischenhinein noch viel blau zu schen war; auf weissem Zeuge an der positiven Elektrode grauliche Färbung, während an der negativen Elektrode die Umrisse des sonst graulichen Vierecks noch mit metallischen Zinnflitterchen besäet waren.

War die Zinnsalzlösung mit Schwefelsäure angesäuert worden, so erschien auf dem Türkischroth an der positiven Elektrode ein nicht geflossenes lebhaft gelbes, mit orangeroth vermischtes und auf dem dunkelgelben Rande hie und da Zinnflitterchen tragendes Viereck, an der negativen Elektrode viel orangeroth, stellenweise gelb und auf dem Rande metallisches Zinn; auf Indigblau an der positiven Elektrode weisse Aetzung wie bei Anwendung anderer Chlorverbindungen, worüber ich im Abschnitte IX D gesprochen hatte, neben hellbläulichen und graugrünen tellen; an der negativen Elektrode ebenfalls weiss, neben lebhaftem Blau

und einzelnen Zinnflitterchen; auf weissem Zeuge an der positiven Elektrode und noch mehr an der negativen grauliche Färbung nebst einzelnen Zinnflitterchen.

Bei Zusatz von Salpeter zur angesäuerten Zinnsalzlösung erschien auf Türkischroth an der positiven Elektrode viel orangegelb nebst orangerothen Flecken, an der negativen viel orangeroth mit orangegelb und mit wenigen Zinnflitterchen.

Bei allen mit Zinnsalzlösung unter dieser oder jener Form angestellten Versuchen war in der Unterlage, und namentlich nahe der negativen Elektrode, metallisches Zinn abgelagert.

5. Bei Einwirkung des Stromes auf mit der grünen Lösung des Chromalauns in Aetzkalilösung getränktes Zeug veränderten sich Türkischroth und Indigblau an der positiven Elektrode in gelb, worauf sie beim Waschen weiss wurden, während bei weissem Zeuge unter dem positiven Bleche gelb erschien, das nach dem Waschen wieder verschwand, während die Ränder grün blieben.

Bei Anwendung derselben, aber noch mit alkalischer Bleioxydlösung versetzten Lösung war das an der positiven Elektrode zuerst gelb gewordene indigblaue Zeug nach dem Waschen weiss, weisses Zeug gelb, während Türkischroth, selbst bei Zusatz von Weinsäure, nur stellenweise weiss geätzt wurde.

Bei der Elektrolyse einer alkalischen Chromalaunlösung unter Zusatz von Weinsteinsäure und Kochsalz wurde Türkischroth unter dem positiven Bleche an vielen Stellen lebhaft canariengelb, an anderen kaffeefleckenfarbig bis fast weiss, Indigblau bei einem Theile der Versuche zum Theile schneeweiss geätzt, zum Theile canariengelb gefärbt, bei anderen Versuchen schneeweiss mit gelben Rändern. Bei wieder anderen Versuchen war das Küpenblau weit herum, über die vom positiven Bleche bedeckte Stelle hinaus, gebleicht, wie ich überhaupt bei Anwendung alkalischer Elektrolyten sehr oft ein starkes Fliessen um die behandelte Stelle herum wahrnahm, wenn nicht ein Verdickungsmittel angewandt worden war. Die am negativen Pole anliegende Zeugfläche zeigte ein helleres Gelb und ein schönes glänzendes Weiss. Auf weissem Zeuge erschien unter dem positiven Bleche schönes Weiss, daneben canariengelb, an der negativen Elektrode nur wenig helleres Gelb neben schönem Weiss.

Somit hatten wir bei den aufgezählten Versuchen, nach tüchtigem Auskochen mit Wasser, einerseits eine Aetzung durch die gebildete Chromsäure, andererseits eine gelbe Färbung durch das gebildete Bleichromat, welches sich im Augenblicke seiner Entstehung auf der Faser fixirt. Statt die Unterlage mit derselben Elektrolytenlösung wie die Zeugmuster zu tränken, kann diess auch mit blosser Aetzkalilösung geschehen. Wenn ich statt dem positiven Platinbleche ein Platindrahtnetz auflegte, so gewahrte ich beim Türkischroth und Indigblau an der obersten Zeugfläche eine deutliche Zeichnung des Netzes, das heisst weisse, ziemlich viereckige Pünktchen beim Indigblau, gelblich weisse beim Türkischroth, umgeben von blau oder roth, freilich auch viele zerflossene weisse Stellen beim Indigblau und gelbliche beim Türkischroth, während am negativen Pole das Türkischroth noch unverändert, das Indigblau weiss geätzt war.

Bei Anwendung eines Gemisches von alkalischer Chromalaun-, Bleioxyd- und Kochsalzlösung, einer Bleiplatte als negative und eines Platinbleches als positive Elektrode erhielt ich eine auf der positiven Seite sehr starke gelblichweisse, auf der negativen schwach gelblichweisse Aetzung des Türkischroths. Beim Auflegen eines umgekehrten Platintiegels als positive Elektrode entstand auf der positiven Seite ein gelblichweisser Kreis, etwa von der Breite des Tiegelrandes, während die durch die Tiegelöffnung gebildete kreisförmige Türkischrothfläche durch die am positiven Pole sich entwickelnden Gase bis zur hellröthlichen Färbung oder zum röthlichen Weiss gebleicht wurde. Bei Indigblau erschienen unter dem positiven Platinbleche

weiss geätzte Stellen neben canariengelb; auch um das Viereck herum war das Blau in einem breiten Rande weiss geätzt; an der negativen Elektrode war ebenfalls weisse Aetzung neben sehr wenig gelblichen Stellen. Bei Anwendung des Platintiegelrandes als positive Elektrode war das vom Rande bedeckte Blau schön weiss geätzt, sowie auch der Boden in- und ausserhalb desselben; nur hie und da bemerkte ich eine gelbe Färbung des Kreisumfanges. Auf der untersten Zeugfläche war ein weisser Viereckrand, innerhalb und ausserhalb von dunklem Blau umgeben. Bei Anwendung einer Bleiplatte für die negative und eines Bleiplättchens für die positive Elektrode wurde das Indigblau schön weiss geätzt; am negativen Pole zeigte sich neben dem reinen Weiss auch gelbliches Weiss, ringsherum ein bläulichweisser Saum. Auch bei Verwendung von Platin und Platin zu den beiden Elektroden konnte ich bei Türkischroth und Indigblau zu schönem Gelb gelangen.

6. Sehen wir nun, wie sich die Chromatlösungen als Elektrolyten verhalten, in erster Linie die wässerige Lösung des Kaliummonochromats. Auf Türkischroth erschien an der positiven Elektrode neben einem kleinen Reste von Roth und Rosa grünliches Gelb neben graulichgelblichem Weiss, an der negativen neben einem kleinen Restchen von Rosa und einem Flecken von bräunlichem Gelb ein graulichgrünliches Weiss, während auf Indigblau an beiden Elektroden ein graulichgrünliches Viereck mit schneeweissem Rande sich zeigte.

Nach Alkalischmachen derselben Lösung wurde weisses Zeug an der positiven Elektrode grünlichweiss, Indigblau rein weiss und Türkischroth wurde weiss mit gelblichem Scheine unter Angriff des Zeuges geätzt.

Bei Benutzung einer durch Schwefelsäure angesäuerten Chromatlösung wurde weisses Zeug am positiven Pole grünlicholiven mit graulichen, weissen und gelben Stellen, am uegativen Pole grünlichgrau, neben wenig bräunlichem und graulichem Weiss; Türkischroth am positiven Pole gelblichgraulichweiss, am negativen gelblichgraulichweiss unter Hinterbleiben von vielen rosaröthlichen Flecken. Indigblau wurde an der oben aufliegenden positiven Elektrode weiss geätzt, während an der negativen Chromgrün neben Weiss und neben blaulichen Resten zum Vorschein kam.

Bei Zusatz von Salmiak zur Kaliumchromatlösung wurden am positiven Pole Türkischroth kaffeefleckengelb, Indigblau weiss geätzt.

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kalichromat-, Aetzkali- und Kochsalzlösung wurde Türkischroth meistens weiss, blos in einigen Fällen kaffeefleckenfarbig oder fast weiss mit gelbem Rande, in wenigen Fällen Weiss, untermischt mit hellem Canariengelb.

7. Nun kann man aber auch dadurch die alten Färbungen in neue umändern, dass man entweder auf den alten fortexistirenden Farben neue aromatische Farbstoffe entwickelt oder gleichzeitig die alte Farbe wegätzt und eine neue hervorruft. Tränkt man z. B. achtfach zusammengelegtes küpenblaues und türkischrothes Zeug mit Anilinchlorhydratlösung, legt man dasselbe auf ein Platinblech als negative Elektrode und legt man darauf ein viereckiges kleineres Platinblech als positive Elektrode, so erhält man auf dem Küpenblau am positiven Pole dunkelgrünschwarz, während am negativen Pole die Lage des positiven Platinblechs nur durch einen dunkelgrünen, das Viereck eingrenzenden Rand angedeutet ist. Auf Türkischroth entsteht am positiven Pole ein dunkelblauschwarzes Viereck, am negativen nur ein schwarzer viereckiger Rand mit rothem Boden inner- und ausserhalb desselben. Auf weissem Zeuge findet sich nach Beendigung der Elektrolyse ein dunkelgrünes, von farblosem Zeuge umgebenes Viereck, während am negativen Pole die Stelle des positiven Platinblechs farblos blieb und nur von einem dunkelgrünen Rande umschlossen war.

Setzte ich zur Anilinsalzlösung noch jene früher genannten zum elektro-chemischen Aetzen verwendeten Stoffe, so erhielt ich:

a) Bei Vermischen der Anilinchlorhydratlösung mit Salmiak und Schwefelsäure: auf Küpenblau am positiven Pole ein schwarzes Viereck, am negativen helleres Blau mit leise grünem Rande; auf Türkischroth am positiven Pole ein Viereck von bräunlichgelblicher Saumonfarbe mit grünen Flecken und breitem dunkelgrünem Rande, während am negativen Pole nur der Rand des Vierecks leise schwärzlich angedeutet, das innere aber noch türkischroth mit zinnoberröthlichem Scheine war.

b) Bei Vermischen derselben Anilinsalzlösung mit Salpeter und Schwefelsäure: auf Küpenblau am positiven Pole sammetschwarz, am negativen Pole hingegen nur grüne Umsäumung des blau gebliebenen Vierecks: auf Türkischroth am positiven Pole sammetschwarz auf dem nun mit zinnoberrothem Scheine versehenen Türkischrothboden.

Wendet man blos eine Anilinchlorhydratlösung an, so geschieht meist nur die Bildung des Anilinschwarz, welches sich auf dem gar nicht oder kaum angegriffenen Küpenblau oder Türkischroth fixirt. Fügt man aber unter Ansäuern noch jene Chlorüre oder Nitrate zu, so werden durch deren elektrolytischen Educte die beiden Farbstoffe zerstört, so dass gleichzeitig Aetzung der alten Farbe und Fixation des Anilinschwarz stattfindet. Auf solche Weise habe ich dunkelschwarze Zeichnungen, Schriftzüge, Stempelabdrücke u. s. w. auf küpenblauem und türkischrothem Grunde erhalten.

Auch mit anderen aromatischen Basen hatte ich Versuche angestellt und erhielt z. B. mit Naphtylamin die folgenden Resultate:

a) Mit durch Schwefelsäure angesäuerter Naphtylamin-Chlorhydratlösung, einem Platinblech als negative und einem Goldstift als positive Elektrode: auf weissem Baumwollzeuge violettbraune und rothviolett umsäumte Schrift; auf Indigblau einzelne weisse Stellen, sonst aber schwarze Schrift; auf Türkischroth braunschwarze oder schwarzbraune Schrift.

b) Mit derselben, aber noch mit Kochsalz versetzten Lösung: auf weissem Baumwollzeuge bräunlich rothviolette bis schwarzviolette, von hellerem Rothviolett umsäumte, unter dem Mikroskope lebhaft violett erscheinende Schrift; auf Indigblau dunkelbraune schön hervorstechende Schrift; auf Türkischroth sehr dunkelschwarze Schrift. Bei Anwendung einer Bleiplatte statt des Platinblechs erhielt ich ungefähr dasselbe.

c) Mit der unter b angewandten, aber noch mit Anilinchlorhydrat versetzten Lösung und bei Anwendung von Platin zu beiden Elektroden erschien auf weissem Baumwollzeug schwarzblauviolette und violett umsäumte Schrift; auf Indigblau und Türkischroth dunkelschwarze Schrift, welche unter dem Mikroskope nicht wohl vom umgebenden Dunkelblau zu unterscheiden ist, während ich die schwarzen Baumwollfäden sehr schön von den rothen unterscheiden konnte.

X.

Fixation der Metalloxydbeizen und der Farbstofflacke auf den Zeugen mit Hilfe der Elektrolyse.

Wie bekannt verhalten sich die zahlreichen Farbstoffe sehr verschieden gegenüber den verschiedenen Fasern und muss man z. B., um gewisse Farbstoffe auf den Pflanzenfasern befestigen zu können, sich dieses oder jenes Zwischenmittels oder einer sogenannten Beize bedienen. Von unorganischen Beizen nenne ich hier als Beispiele blos die Thonerde, das Eisenoxyd oder gewisse basische Salze derselben, sowie das Chromoxyd, welche man zuerst, z. B. durch Aufdrucken gewisser Salze, namentlich der essigsauren und durch ihr nachheriges Niederschlagen auf der Faser befestigen muss, ehe man in den Bädern der sogenannten adjectiven Farbstoffe, wie z. B. des Krapps und dessen Derivate, Alizarin u. s. w. ausfärben kann, um die, den verschiedenen Verbindungen dieser Farbstoffe mit den verschiedenen Metalloxyden, also den verschiedenen Farblacken entsprechenden Färbungen der Textilfaser zu erhalten. Man kann auch ein verdicktes Gemisch von Metalloxydsalz und Farbstoff auf das Zeug aufdrucken und dann die Verbindung des letzteren mit dem Metalloxyde, dabei die gleichzeitige Befestigung des sich bildenden Farblacks auf der Faser durch das sogenannte Dämpfen, d. h. durch die Einwirkung mehr oder weniger gespannter Wasserdämpfe bewirken. Beides, die alleinige Fixation der Metalloxyde, als auch die gleichzeitige Fixation eines Metalloxyds und eines Farbstoffs in Form einer Verbindung, welche wir Farblack nennen, habe ich auf elektrochemischem Wege bewirkt.

1. Ich tränkte das Baumwollzeug mit denselben Beizen oder Metalloxydsalzlösungen, welche man auch in den Fabriken anwendet, und legte dasselbe nach achtfachem Zusammenlegen auf das die negative Elektrode bildende Platinblech, worauf ich es mit einem kleineren, die positive Elektrode bildenden Platinblech bedeckte. Nach Durchgang des Stromes wurde das Zeugmuster gewaschen, in Alizarin ausgefärbt, wieder kochend gewaschen, kochend geseift und nochmals kochend gewaschen, worauf in allen von mir beobachteten Fällen auf derjenigen Seite des Zeugbündels eine lebhafte Reaction zu sehen war, welche an der negativen Elektrode gelegen hatte, weil sich hier durch den Strom das Metalloxyd oder Metalloxydhydrat aus dem Acetate z. B. ausgeschieden und im gleichen Augenblicke auf der Faser befestigt hatte, um beim nachfolgenden Ausfärben sich mit dem Alizarin zu verbinden und mit demselben einen Lack von bestimmter Farbe zu bilden. Die eigentliche intensive Reaction fand zwar nur in den unteren Zeuglagen und besonders an der untersten, dem negativen Elektrodenbleche direct zugekehrten Zeugfläche und genau an der viereckigen Stelle unter dem zu oberst liegenden positiven Platinbleche statt; doch waren auch die gesammte ringsherum liegende Zeugfläche sowie die ganzen Flächen der mittleren Zeuglagen mit so viel Metalloxyd behaftet, dass auch dieselben nach dem Färbebade leise gefärbt waren.

Bei Anwendung von Thonerdebeize war das Zeug vor dem Färben am negativen Pole, direct unter der Stelle, wo zu oberst das positive Elektrodenblech lag, schmutzig weiss; bei Anwendung von Eisenbeize gelbbräunlich bis dunkelbraun, je nach der Concentration der Beize, sowie auch in geringerem Grade das umgebende Zeug, während am positiven Pole direct unter der positiven Elektrode das Zeug schön weiss aussah. Mit Chromacetatbeize erschien lebhafte grüne Färbung, während die übrigen Zeugstellen weiss blieben.

Ich zähle hier die Resultate einiger elektrolytischen Versuche auf, welche ich mit verschiedenen Beizen verschiedener Concentration bei verschiedener Dauer des galvanischen Stromes unter nachherigem Ausfärben mit

Alizarin, Seifen und Waschen angestellt habe. Die angewandten Zeugmuster waren achtfach zusammengelegt und lagen direct auf dem negativen Elektrodenbleche.

Natur der angewandten Beize	Beobachtete Färbung nach der elektrolytischen Reaction, nach darauffolgendem Waschen, Ausfärben in Alizarin, Waschen, kochendem Seifenbade u. Waschen in der Kochhitze
1. Thonerdeacetatbeize für Rosa . .	Rothe Färbung; sonstiges Zeug hellrosa.
2. Thonerdeacetatbeize für Roth . .	Dunkelrothe „ „ „ rosa.
3. Eisenacetatbeize für Violett	Blauviolette „ „ „ hellbläulich violett.
4. Noch concentrirtere dto.	Dunkelviolette, fast schwarze Färbung; sonstiges Zeug lebhaft violett.
5. Eisen-Thonerdeacetatbeize für Braun (Puce) . . .	Röthlichbraune Färbung; sonstiges Zeug bei den verschiedenen Versuchen schmutzig violettlichrosa bis schmutzig violett.
6. Chromacetatbeize	Schöne dunkle Dahlia-Färbung; sonstiges Zeug hellrosaviolettlich.

2. Nun aber habe ich auch versucht, das mit einem Gemische von Beize und Farbstoff getränkte Zeug der Einwirkung des Stromes auszusetzen und dadurch eine durch den während der Stromwirkung gebildeten Farblack hervorgerufene Färbung des Zeuges zu erhalten. Rührt man z. B. essigsaure Thonerdelösung von der Concentration der Rothbeize mit dünnem Alizarinteige innig zusammen, tränkt man damit ein zwölf- oder achtfach zusammengelegtes Zeugmuster, legt man dieses auf ein die negative Elektrode bildendes Platinblech und bedeckt man es mit einem kleineren die positive Elektrode bildenden viereckigen Platinbleche, so erhält man nach dem Durchgehen des galvanischen Stromes an der negativen Elektrode, in den unteren Zeuglagen, und namentlich auf der untersten Fläche, also da, wo die Thonerde an der negativen Elektrode aus dem Salze ausgeschieden und auf der Faser fixirt wird, eine starke rothe viereckige Zeichnung von der Grösse des positiven Platinblechs, während ringsherum und in den darüberliegenden Zeuglagen durchgehend gelbe Färbung auftritt. Zu oberst unter dem positiven Platinbleche sieht man ein bloss gelblich weisses, von gelbem Boden umgebenes Viereck. Nach tüchtigem Waschen ist auf der untersten, also direct auf der negativen Elektrode aufliegenden Zeugfläche ein ziemlich dunkles rothes Viereck von der Grösse des positiven Elektrodenblechs, umgeben von gelbziegelröthlichem Boden, welche letztere Färbung auch die Zeuglagen 3 bis 12 oder 3 bis 8 zeigen. Nur auf der obersten zwölften oder achten Zeuglage war die Stelle des Vierecks etwas heller wie die Umgebung.

Bei anderen Versuchen tränkte ich mit dem nicht klaren, fein zertheiltes Alizarin enthaltenden Gemische von Rothbeize (Thonerdeacetat) und alkoholischer Alizarinlösung die Zeugmuster, welche dadurch gelb gefärbt wurden, indem ich sonst ganz in der oben erwähnten Weise verfuhr.

Bei dem einen der Versuche erschien nach $2^1/_2$ Minuten dauernder Stromwirkung ein ziemlich lebhaft rothes Viereck, umgeben von gelbem Boden, welche gelbe Färbung auch die entfernteren Zeuglagen hatten. Nach Umkehren des Stromes erschien die rothe Färbung auf der oberen Seite. Nach $7^1/_2$ Minuten dauernder Stromwirkung war am negativen Pole ein

lebhaft rothes Viereck mit dunkelschwärzlichrothem Saume und umgeben von orangegelbem Boden, während am positiven Pole nur ein gelblichweisses, gelb umsaumtes, in einem hellorangegelben Boden liegendes Viereck zu bemerken war. Beim Umkehren des Stromes trat die Färbung auf der anderen Seite auf und verschwand auf der dem nun positiv gewordenen Elektrodenbleche zugekehrten Zeugfläche. Selbst nach tüchtigem Auswaschen war das Viereck direct am negativen Pole roth, in zwei darunterliegenden Zeuglagen röthlich, während auf den fünf untersten Zeuglagen, gegen die positive Elektrode zu, die viereckige dem negativen Elektrodenbleche entsprechende Stelle nur durch einen röthlichen Schein gekennzeichnet war.

3. Bei einem Versuche, um Türkischroth und Indigblau wegzuätzen, zugleich zu beizen und nachher auszufärben, um dadurch neufärbige Zeichnungen auf den Farbböden zu erhalten, tränkte ich das achtfach zusammengelegte Zeug mit einem Gemische von Rosabeize, Salpeterlösung und Schwefelsäure, legte es zwischen die beiden Platinelektroden, liess den Strom durchgehen, färbte es in Alizarin aus, behandelte es zuerst mit kochendem Wasser, dann mit kochender Seifenlösung und wiederum mit kochendem Wasser. Nun erhielt ich die folgenden Nuancen:

	an der negativen Elektrode	an der positiven Elektrode
auf Indigblau:	ein schwarzblauviolettes Viereck, umgeben von einem gleichgefärbten Boden, welche Färbung sich auch in den nächstfolgenden Zeuglagen vorfand.	ein rosenrothes Viereck, umgeben von einem blauen Boden, welche Färbung sich auch in den nächstfolgenden Zeuglagen vorfand.
auf Türkischroth:	ein zinnoberrothes Viereck, umgeben von einem granatrothen Boden, welche Färbungen sich in die nächsten Zeuglagen ausdehnten.	ein dunkelgranatrothes Viereck, umgeben von hellgranatrothem Boden, welche Färbung sich auch in die nächsten Zeuglagen ausdehnte.
auf weissem Zeuge:	ein violettlich granatrothes Viereck, umgeben von violettlich rosanem Boden.	ein leise violettlichrothes Viereck, umgeben von violettlich rosanem Boden.
	Die mittleren, zwischen beiden Enden der achtfachen Zeuglage gelegenen Zeugflächen waren einförmig violettlichrosa gefärbt, mit hie und da zerstreuten granatrothen Flecken.	

XI.

Versuche, um Metalle mit Hilfe der Elektrolyse ihrer Salzlösungen auf den Fasern zu fixiren.

Schon längst hatte man versucht, Metalle, welche an der Luft sich nicht verändern und welche man zu dünnen Blättchen oder zu feinem Pulver verarbeiten kann, auf Zeug oder Papier zu fixiren. Unter den Metallen z. B. von weisser Farbe haben wir Silber und Zinn. Silberblättchen werden mittelst eines trocknenden Firnisses fixirt, den man auf diejenigen Stellen des Zeuges aufdruckt, wo das Silber haften soll, während es mit Hilfe einer Bürste von den nicht gefirnissten Stellen wieder entfernt wird.

Man kann auch das papierdünne Metallblech auf das mit Harzpulver überstreute Zeug oder Papier legen und einen mit Gas erwärmten, die Zeichnung in erhabener Form darstellenden Druckmodel darauf drücken, wodurch das Harz an denjenigen Stellen schmilzt, welche von den erhabenen Stellen des Models berührt werden. An diesen Stellen haftet nachher das Silber an. Auf chemischem Wege niedergeschlagenes, höchst fein zertheiltes Zinn wird mit Albumin oder Caseïn aufgedruckt, worauf man ihm noch den natürlichen Glanz ertheilt.

Geschlagene Goldblättchen oder Goldpulver, echte und unechte, können ebenfalls, sei es mit Albumin oder Caseïn oder mit einem öligharzigen Firniss, befestiget werden.

Meine hier tabellarisch zusammengestellten elektrochemischen Resultate möchte ich bloss als Beispiele einer zwar schon längst begonnenen, aber noch nicht über den Anfang hinausgekommenen Versuchsreihe betrachtet wissen.

Farbe des Baumwollzeuges	Natur des Elektrolyten	Nummer des Versuchs	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der positiven Elektrode	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der negativen Elektrode
Weiss	Bleiacetatlösung	1.	Bleiplatte, unten liegend. Nur eine Spur von Blei abgelagert.	Bleiplättchen, oben liegend. Graues Blei abgelagert, neben glitzernden unter dem Mikroscope sehr schönen Bleicryställchen. Nach dem Waschen war das Blei am positiven Pole verschwunden, während am negativen noch ein leise bleigraues Viereck auf den obersten Zeuglagen zu sehen war.
Weiss	Alkalische Bleiacetatlösung	2.	Bleiplatte, unten liegend. Gelbbraune bis dunkelbraune Färbung nebst bräunlichgelbem Saume und einem weissen, wohl aus Bleicarbonat bestehenden Niederschlage. Diese Färbungen blieben trotz tüchtigem Waschen an der Faser haftend. Beim Umkehren der Pole trat grauschwarze Färbung ein.	Bleiplättchen, oben liegend. In den oberen Zeuglagen und besonders auf der obersten, dem negativen Elektrodenbleche nächsten Zeugfläche, war graues Blei abgelagert. Beim Umkehren des Stromes wurde der Niederschlag braun und ringsherum zeigte sich canarienvogelgelbe und orangegelbe Färbung.

Farbe des Baumwollzeuges	Natur des Elektrolyten	Nummer des Versuchs.	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der positiven Elektrode	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der negativen Elektrode
Weiss	Bleisulfat in Teigform	3.	Platinplatte, untenliegend. Gegen die positive Elektrode zu zeigte sich nur eine Spur von bleigrauer Färbung.	Platinblech, oben liegend. Es erschien ein bleigraues Viereck. Dieselbe Reaction erhielt ich auch bei Anwendung einer Lösung von Bleisulfat in Ammoniaktartratlösung.

Bei Zusatz von Salpeter zu den erwähnten Lösungen oder bei Anwendung einer Bleinitratlösung, mit oder ohne Zusätze, erhielt ich auf küpenblauem und türkischrothem Zeuge die folgenden Resultate, welche ich wohl am besten ebenfalls tabellarisch zusammenstelle.

Farbe des Baumwollzeuges	Natur des Elektrolyten	Nummer des Versuchs	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der positiven Elektrode	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der negativen Elektrode
Weiss	Alkalische Bleiacetatlösung plus Salpeter	1.	Bleiplatte. Unten. Das Viereck von der Grösse der positiven Elektrode war braun, röthlich, bräunlichgelb und etwas gelb mit wenig weiss. Der Rand war dunkelbraun. Die Färbungen widerstanden beim Waschen.	Bleiplättchen. Oben. Graue Bleiablagerung, welche beim Waschen fast verschwand.
Küpenblau			Bleiplatte. Unten. Gelbbraune und braungelbe Färbung neben Hellblau und Weiss.	Bleiplättchen. Oben. Heller blau mit graulichem Stich geworden.
Türkischroth			Bleiplatte. Unten. Gelbbraune und violette und etwas bräunlichgelbe Färbung neben Weiss und nnverändertem Roth.	Bleiplättchen. Oben. Grauschwarze Färbung, welche beim Waschen ziemlich stark abnahm.
Weiss	Bleisulfat-Tartratlösung plus Salpeter	2.	Platinblech. Oben. Keine Reaction.	Platinplatte. Unten.
Küp.-Blau			Weisse Aetzung.	
Türk.-Roth			Orangegelbe Färbung.	

Farbe des Baumwollzeuges	Natur des Elektrolyten	Nummer des Versuchs.	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der positiven Elektrode	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der negativen Elektrode
Küp.-Blau	Bleinitratlösung	3.	Platinblech. Oben. Langsame weisse Aetzung.	Bleiplatte. Unten. Ablagerung von Blei, beim Waschen verschwindend.
Türk.-Roth			Orangegelbes Nitroalizarin.	Ablagerung von Blei, beim Waschen verschwindend.
Küp.-Blau			Bleiplättchen. Oben. Langsame spurenweise Aetzung.	Bleiplatte. Unten. Ablagerung von Blei, beim Waschen verschwindend.
Türk.-Roth			Langsame spurenweise Aetzung.	Ablagerung von Blei, beim Waschen verschwindend.
Küp.-Blau	Bleinitratlösung plus etwas Salpetersäure	4.	Platinblech. Oben. Langsame spurenweise Aetzung.	Bleiplatte. Unten. Ablagerung von Blei, beim Waschen verschwindend.
Türk.-Roth			Langsame Bildung von orangegelbem Nitroalizarin	dito.
Küpenblau			Bleiplättchen. Oben. Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen erschien eine geringe weisse Aetzung	Bleiplatte. Unten. Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen erschien eine sehr geringe weisse Aetzung.
Türk.-Roth			dito.	dito.
Küpenblau	Bleinitratlösung plus Königswasser	5.	Platinblech. Oben. Weisse Aetzung.	Platinplatte. Unten. Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen erschien eine geringe weisse Aetzung
Türk.-Roth			Gelbweisse Färbung.	Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen erschien carmoisinrothe Färbung.
Küpenblau			Platinblech. Oben. Hellbläuliche Färbung mit grauem Stiche.	Bleiplatte. Unten. Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen erschien ein Anflug von Aetzung.
Türkischroth			Hellcochenillerosa.	Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen erschien ein Anflug von carmoisinrother Färbung.

Farbe des Baumwollzeuges	Natur des Elektrolyten	Nummer des Versuchs	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der positiven Elektrode	Färbung des mit dem Elektrolyten getränkten zwölffach zusammengelegten Zeugmusters an der negativen Elektrode
Küp.-Blau	Alkalisch gemachte Bleinitratlösung ohne weiteren Zusatz	6.	Platinblech. Oben. Langsame weisse Aetzung.	Bleiplatte. Unten. Langsame spurenweise Aetzung.
Türkisch roth			Langsame Reaction. Bildung von wenig Nitroalizarin, viel Cochenilleponceaufärbung und etwas Weiss.	Ablagerung von Blei; nach deren Abwaschen noch grauliche Färbung.
Küpenblau			Bleiplättchen. Oben. Graulichbläulichweisse Aetzung neben Gelbbraun oder Braungelb.	Bleiplatte. Unten. Leise weisse Aetzung.
Türkischroth			Cochenillerosafärbung neben Braungelb oder Gelbbraun und einer Spur von Weiss.	Bleigraue Färbung.
Küp.-Blau	Alkalisch gemachte Bleinitratlösung plus Salpeter	7.	Platinblech. Oben. Weisse Aetzung.	Bleiplatte. Unten. Spur von weisser Aetzung.
Türkischroth			Nitroalizarinorange neben Spuren von Weiss oder gelblichem Weiss.	Bleigraue Färbung.

Beim Tränken des achtfach zusammengelegten Zeuges mit durch Schwefelsäure angesäuerter Salpeterlösung, Auflegen auf eine Platin- oder Bleiplatte als die eine und Anwendung eines gut gereinigten Zwanzigmarkstückes als die andere Elektrode, erhielt ich: auf weissem Papiere oder Zeuge einen schönen goldglänzenden Abdruck von metallischem Golde mit braunvioletter Färbung ringsherum; auf indigblauem Zeuge zunächst der Elektrode glänzendes Braun und Blauviolett, selbst Weiss und bläuliches Weiss, auf der Rückseite hauptsächlich Violett, auch hellbläuliche Färbung und viel Weiss. Auf türkischrothem Zeuge sieht man unter dem Mikroscope die der Copie entsprechenden braun gefärbten Fasern neben den unveränderten rothen.

XII.

Leukobasen. Natürliche Farbstoffe. Anwendung der Reibungselektricität. Bleicherei. Chemische Telegraphie. Schlusswort.

In diesem letzten Capitel könnte ich dem verehrten Leser wohl noch eine Reihe von Versuchen mittheilen; ich beschränke mich jedoch für diese Publikation auf die folgenden Punkte. Schon längst war ich auf das Verhalten jener Farbstoffe gespannt, welche sich durch Anketten von Wasserstoff in sogenannte Leukobasen, das heisst in farblose Substanzen umwandeln lassen, aus denen sie durch Wiederwegnahme des hinzugetretenen Wasserstoffes wiederum regenerirt werden können. Solcher Farbsubstanzen gibt es eine grosse Zahl. Ich erinnere an jenen rotheu, besonders unter den Namen Fuchsin, Azalein und Anilinroth bekannten Farbstoff, für dessen Darstellung im Grossen aus toluidinhaltigem Anilin Verguin 1859 das Zinnchlorid vorgeschlagen hatte, welche Methode die Herren Renard frères et Franc in Lyon patentirten, nachdem jedoch schon A. W. Hofmann 1858 dieselbe Farbsubstanz neben Carbotriphenyltriamin durch Einwirkung von vierfach Chlorkohlenstoff auf käufliches Anilin erhalten hatte. Für die Umwandlung der Toluidin-Anilingemische in Farbstoff wurden bis dahin hauptsächlich angewandt: die Arsensäure, das Mercuro- und Mercurinitrat, sowie das sogenannte Nitrobenzolverfahren. Mir aber ist es bis dahin noch nicht gelungen, das Fuchsin auf elektrochemischem Wege zu gewinnen. Ich habe es wohl bei einigen Elektrolysen in geringer oder spurenhafter, nie aber in grösserer Menge, als Hauptproduct auftreten sehen. Lässt sich auch, Dank den theoretischen Errungenschaften der Neuzeit, in vielen Fällen die Darstellung eines Körpers auf diesem oder jenem Wege voraussehen, so wird in anderen hingegen unsere Hoffnung getäuscht, indem der Process in der Wirklichkeit nicht so glatt oder in anderer Weise wie auf dem Papiere bei unseren geistigen Speculationen vor sich geht, so dass wir statt der erwarteten eine andere Metamorphose erhalten. So handelt es sich bei den elektrochemischen Arbeiten auch darum, die Einwirkung der an den beiden Elektroden auftretenden Educte, als deren Repräsentanten wir einerseits den Sauerstoff, andererseits den Wasserstoff nennen können, innerhalb der richtigen Schranken zu halten, wobei die Stärke des Stromes, die Temperatur, der Druck und die Mithilfe verschiedener Factoren eine Rolle spielen können. Noch verzage ich nicht und hoffe im Gegentheile in einer späteren Publikation ein günstigeres Resultat mittheilen zu können. Die Umwandlung eines Gemisches von Anilin und Toluidin stellt sich durch folgende Gleichung dar:

$$C^6H^5.NH^2 + 2\,[C^6H^4(CH^3)NH^2] + 3O = C^{20}H^{19}N^3 + 3H^2O$$

Anilin Toluidin Sauerstoff Rosanilin Wasser

Bei Anwendung von Arsensäure als Sauerstoff abgebende Substanz entsteht das Arsensaure und Arsenigsaure, bei der von Quecksilbernitrat das salpetersaure Rosanilin, aus welchen Salzen dann die freie Base abgeschieden werden kann, welche nach E. und O. Fischer ein Derivat des von ihnen beschriebenen Kohlenwasserstoffs Diphenylmetatolylmethan $C^{20}H^{18}$, nämlich Triparamidodiphenyltolylcarbinol ist.

Die eigentlichen Handelsproducte sind nun aber Gemenge der Monochlorhydrate oder der Monoacetate von zwei Basen, nämlich nicht nur die Salze des Rosanilins, sondern auch des Pararosanilins oder Triparamidotriphenylcarbinols, welche Base aus dem zuerst von Kekulé und Franchimont erhaltenen Kohlenwasserstoffe Triphenylmethan $CH(C^6H^5)^3$ abzuleiten ist. Die beiden Chlorhydrate zum Beispiele sind das Rosanilinchlorhydrat: $C^{20}H^{19}N^3.HCl$ und das Pararosanilinsalz $C^{19}H^{17}N^3.HCl$. Aus den heiss gesättigten Lösungen ihrer Salze werden die beiden Basen durch Zusatz von Ammoniak, Kalkmilch oder Natronlauge mit weisser Farbe niedergeschlagen, Rosanilin

zum Beispiele als fast weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher an der Luft bald wieder hellroth, hernach dunkelroth durch Umwandlung in das kohlensaure Salz wird.

Beim Behandeln der beiden Farbstoffbasen mit Reductionsmitteln, so zum Beispiele mit Schwefelammonium oder mit Zink und Salzsäure, verwandeln sie sich in jene Wasserstoffadditionsproducte, welche man Leukobasen nennt. So wird Rosanilin zu farblosem Leukanilin $C^{20}H^{21}N^3$, welches aus seinen Salzen, z. B. durch Ammoniak als weisses, an der Luft sich schwach röthendes Pulver abgeschieden und durch Oxydationsmittel, wie z. B. Arsensäure, wiederum in Rosanilin zurückverwandelt wird. Bei der Reduction der Pararosanilinsalze bildet sich das Paraleukanilin $C^{19}H^{19}N^3$, welches aus Benzol in grossen farblosen Blättern herauskrystallisirt und zum Beispiele durch Arsensäure wieder zu Pararosanilin zurückoxydirt wird.

Die Bildung der Leukobasen hat im Enlevagedrucke, das heisst in jenem Druckverfahren Anwendung gefunden, wo an gewissen Stellen des Gewebes der Farbstoff entfernt, somit die weisse Farbe des Gewebes wieder zum Vorscheine gebracht wird, indem das Rosanilin der rothen Farbe durch stark reducirend wirkende Körper in ungefärbtes Leukanilin übergeführt und dieses durch nachfolgendes Auswaschen aus dem Gewebe entfernt wird. Am besten dient ein mit Gummiwasser zu Brei angerührtes Gemenge von Zinkstaub und Natronhyposulfit, welches man aufdruckt, um nachher zu dämpfen und schliesslich noch zu waschen.

Diese Umwandlung des Rosanilins und Pararosanilins in ihre Leukobasen ist mir auch auf elektrochemischem Wege gelungen, und zwar nicht nur bei den im Wasser gelösten Salzen, sondern auch auf den damit getränkten Zeugen. Die Hydrogenation findet natürlich am negativen Pole statt. Beim Umkehren des Stromes hingegen werden durch die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs und durch Wegnahme des hinzuaddirten Wasserstoffs die Farbstoffbasen wiederum regenerirt. Ich ziehe aber vor, die Einzelnheiten der erhaltenen Resultate dann erst zu publiciren, wenn ich die ferners noch projectirten Versuche, nicht nur mit jenen, sondern auch mit den zahlreichen anderen, ebenfalls in Leukobasen umwandelbaren Farbbasen beendet und über weitere Punkte ins Klare gekommen sein werde, indem ich nicht nur den Einfluss des Wasserstoffs und der anderen am negativen Pole auftretenden Educte, sondern auch denjenigen der am positiven Pole aus verschiedenartigen Elektrolyten austretenden Educte, wie Sauerstoff, Halogene, NO^3 u. s. w. studiren werde. Ich will aber doch wenigstens noch einige Farbstoffe nennen, welche ähnlich wie Anilinroth sich verhalten; so das aus Dimethylanilin mit Hilfe von Oxydationsmitteln fabricirte Methylviolett oder Methylanilinviolett, dessen rothbraune Base Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol $C^{24}H^{27}N^3 + H^2O$ mit Säuren unter Austritt von Wasser den Farbstoff, so zum Beispiele mit Salzsäure das in Alcohol violett lösliche Chlorhydrat $C^{24}H^{27}N^3.HCl$ liefert und mit Schwefelammonium sich in die Leukoverbindung $C^{24}H^{29}N^3$ verwandelt. Dem Anilinblau und zwar sowohl dem Rothstichblau, welches im wesentlichen aus Salzen, das heisst aus Verbindungen mit Säuren minus Wasser, des Monophenylrosanilins $C^{26}H^{25}N^3O$, welche rothviolette Dahlianüancen und des Diphenylrosanilins $C^{32}H^{29}N^3O$, welche blauviolette Parmanüancen geben, besteht, wie auch dem Grünstichblau, welches aus dem Salze minus Wasser des Triphenylrosanilins $C^{38}H^{33}N^3O$ oder auch des Tritolylrosanilins besteht, endlich auch dem Violet impérial bleu, welches zum Hauptbestandtheile Salze des Diphenylrosanilins enthält, entsprechen Leukobasen. So zum Beispiele wird die den Hauptbestandtheil des weingeistlöslichen Anilinblaus (Bleu de Lyon, Bleu de Paris, Grünstichblau) bildende Base Triphenylrosanilin durch Reductionsmittel in Triphenylleukanilin übergeführt: $C^{38}H^{33}N^3$. Man braucht blos die alcoholische Lösung des Farbstoffs bis zur Entfärbung mit Zinkstaub und Salzsäure zu behandeln, um hernach daraus eine weisse Base fällen zu können, welche durch Oxydationsmittel wieder in Anilinblau übergeführt wird. Auch diese Umwandlungen gelingen an der negativen und hernach an der positiven

Elektrode. Die goldgelbe alcoholische Lösung des Benzaurins $C^{19}H^{14}O^2$ wird durch Zink und Salzsäure vollkommen entfärbt und geht dabei in das schwach gelb gefärbte Dioxytriphenylmethan $C^{19}H^{16}O^2$ über, welches zum Unterschiede von den Alkalien ohne Färbung gelöst wird und beim Erhitzen an der Luft, sowie durch Oxydationsmittel wieder leicht in Benzaurin, mit Ferricyankalium hingegen in einen dunkelrothen Körper umgewandelt wird. Aurin und Rosolsäure werden durch die Reductionsmittel ebenfalls zu Leukoverbindungen, welche dem Paraleukanilin und dem Leukanilin entsprechen.

Aurin $C^{19}H^{14}O^3$, welches sich mit gelbrother Farbe in heissem Alcohole oder Eisessig auflöst, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pararosanilin auch neben oxydirtem Aurin, Methylaurin und Corallinphtalin bei der Darstellung des als Corallin bekannten Farbstoffs, welcher durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol erhalten wird. Die Rosolsäure bildet sich beim Kochen der aus dem hauptsächlich aus Rosanilinsalz bestehenden Fuchsin und salpetriger Säure gebildeten Hexaazoverbindung mit Wasser. Sie ist $C^{20}H^{16}O^3$, bildet rubinrothe Crystalle oder grünlich metallisch glänzende Blättchen und geht durch Einwirkung der Reductionsmittel leicht in Leukorosolsäure über.

Ich erinnere ferner noch an die Phtaleïne, welche in alkalischer Lösung mit Zinkstaub zu den Phtalinen reducirt werden, welche letzteren zu jenen in demselben Verhältnisse wie die Leukaniline zu den Rosanilinen oder wie die Leukorosolsäuren zu den Rosolsäuren stehen. Wir haben zum Beispiele:

Paraleukanilin	Paraleukorosolsäure	Phenolphtalin
$C.(C^6H^4.NH^2)^3.H$	$C.(C^6H^4.OH)^3.H$	$C.(C^6H^4.OH)^2(C^6H^4.CO.OH).H$
Pararosanilin	Pararosolsäure	Phenolphtaleïn
$C.(C^6H^4.NH^2)^2.\underline{C^6H^4.NH}$	$C.(C^6H^4.OH)^2.\underline{C^6H^4.O}$	$C.(C^6H^4.OH)^2.\underline{(C^6H^4.CO).O}$

Die bisher erhaltenen Resultate sind mir ein Hinweis auf die Wichtigkeit der Fortsetzung meiner elektrolytischen Versuche und lassen erkennen, dass solche Wasserstoffadditionen und Wasserstoffsubtractionen, dass die Bildung der Leukobasen aus den Farbstoffbasen und die Wiedergewinnung der letzteren aus den ersteren, sowohl in freiem als auch in dem auf den Textilfasern gebundenen Zustande, auf elektrolytischem Wege ebenso gut wie auf rein chemischem erreichbar ist. Ueberhaupt kann man, wenn man die schon ungeheuer grosse Zahl von studirten und in den verschiedenen Werken über organische Chemie beschriebenen Metamorphosen der aromatischen Chemie näher ins Auge fasst, die Ueberzeugung gewinnen, dass der Elektrolyse wohl eine hervorragende Rolle für die pro- und regressive Metamorphose organischer Verbindungen und so auch der aromatischen, vorbehalten ist, um von einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen zu den scheinbar complicirtesten Verbindungen und wieder umgekehrt zu gelangen. Ich denke vorerst auch an die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, an Reductionen und Hydrogenationen, an die Darstellung von Halogenderivaten, sowohl von Additions- als auch Substitutionsproducten, an die Darstellung der Aminbasen, an diejenige der mannigfaltigen Azoverbindungen, an die Bereitung der Chinone u. s. w. u. s. w. Wohl darf vermuthet werden, dass man durch Anwendung eines oder gleichzeitig mehrerer geeigneter Elektrolyten, sei es an der positiven, sei es an der negativen Elektrode, durch Einwirkung der bei der Elektrolyse auftretenden Educte auf beigemischte aromatische Stoffe Veränderungen der Moleküle, Metamorphosen, wird erhalten können, zu welchen man bis dahin auf gewöhnlichem chemischem Wege noch nicht gelangt ist, und dass die Elektrolyse nicht nur dazu berufen ist, auf anderem Wege schon erreichtes zu erzielen, sondern selbst auch erste Gaben auf den Altar der Wissenschaft zu legen.

Schenken wir nun für kurze Zeit unsere Aufmerksamkeit den natürlichen Farbstoffen, und zwar in erster Linie jenem in dem in Südamerika und auf den Antillen heimischen Blauholze oder Campêcheholze (von hematoxylon campechianum) enthaltenen farbstoffbildenden Körper oder Chromogene, welchem man den Namen Hämatoxylin oder Hämatin und die Molekularformel $C^{16}H^{14}O^{6}$ gegeben hat. Die in kochendem Wasser leicht löslichen hellgelben Nadeln geben mit Basen farblose Verbindungen, welche jedoch begierig Sauerstoff absorbiren und sich färben, so dass zum Beispiele der mit Barytwasser erhaltene weisse Niederschlag sich an der Luft rasch bläut und schliesslich rothbraun wird. Eine alkalische, zum Beispiele die ammoniakalische Lösung wird an der Luft sofort violettlich und dann, durch Bildung von jenem dunkelviolett crystallisirenden Hämateïn-Ammoniak, immer dunkler, worauf durch Essigsäure das freie rothbraune Hämateïn $C^{16}H^{12}O^{6}$, das heisst mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs deshydrogenirtes Hämatoxylin niedergeschlagen werden kann, welches sich in Alkalilösung und in Ammoniak mit prächtig violettblauer Farbe auflöst, in welchen Lösungen es durch Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, am besten aber durch Jodwasserstoffsäure, das heisst stets durch Addition von Wasserstoff wieder in Hämatoxylin zurückverwandelt wird. Durch länger dauernde Einwirkung jedoch des atmosphärischen Sauerstoffs auf die alkalische Hämateïnlösung wird dieselbe braun, da die Oxydation des Hämatins viel weiter als bis zum Hämateïn geht, welches nur ein erster Grad der Oxydation des Hämatins oder Hämatoxylins ist. Chlor verwandelt das letztere ebenfalls in eine braune Substanz; Chromsäure und Bichromatlösung werden augenblicklich reducirt, während sich ein schwarzer Lack bildet.

In dem durch Auskochen des geraspelten Holzes entstandenen Auszuge findet sich sowohl durch den Einfluss der Luft auf das Holz gebildetes Hämateïn wie auch das noch unoxydirte Chromogen Hämatoxylin und dessen Glucosid vor. Ein solcher Auszug gibt in der Färberei der Baumwolle, der Wolle, der Seide und des Leders mit Thonerdebeize graulichviolette, mit Eisenbeize schwarze oder graue, mit einem Gemische beider Beizen schönere schwarze Färbung wie mit Eisenbeize allein, mit Chromoxyd und nach Oxydation mit Chromsäure ebenfalls schwarze Färbung; er wird auch für gewisse Dampffarben verwendet. Druckt man mit Thonerdeacetat vermischtes Blauholzextract auf, trocknet man und zieht man das Zeug durch ein Bichromatbad bei 40° C, so erhält man schwarz, welches sich in Folge einer Oxydation des Hämatins durch die Chromsäure gebildet hat, welche letztere zu Chromoxyd reducirt wird, das sich hernach in dem gebildeten schwarzen Lacke vorfindet. Zieht man Baumwollzeug durch ein Gemisch von Blauholzextract von 2° Bé., Bichromatlösung und Salzsäure unter Erhöhen der Temperatur bis zur Kochhitze, so wird die Faser dunkelindigblau, durch nachfolgendes Waschen bläulichschwarz. Verwendet man bei Applications- oder Dampffarben ausser Blauholzextract und Eisen-, Thonerde- oder Zinnbeize noch Kupfersalze mit Salmiak, so spielen die letzteren zwei eine oxydirende Rolle und können auch zum Beispiele durch das von Lauth für Anilinschwarz u. s. w. vorgeschlagene Schwefelkupfer ersetzt werden.

Bei meinen bisherigen Versuchen erhielt ich bei der Elektrolyse einer Hämatoxylinlösung am positiven Pole eine ziemlich bedeutende Ausscheidung von reinem braunem Farbstoffe, während sich am negativen Pole nur eine sehr schwache weingelbliche oder leise bräunliche Färbung, möglicherweise in Folge der Diffusion der Flüssigkeiten durch den porösen Thoncylinder, zeigte. Durch Ammoniak wurde die Flüssigkeit vom positiven Pole braun, diejenige vom negativen fast farblos. Bei der Elektrolyse einer angesäuerten Hämatoxylinlösung erhielt ich als Hauptproducte gelben und braunen Farbstoff, sowie auch bei Anwendung einer ammoniakalischen violettrothen Hämatoxylinlösung. Bei der Elektrolyse einer mit Wasser verdünnten Blauholzextractlösung erhielt ich am positiven Pole ebenfalls braunen Farbstoff, sowie auch wenn dem Elektrolyten noch Aetzalkali zugesetzt worden war.

Am negativen Pole wird das Hämateïn durch den elektrolytischen Wasserstoff zu Hämatin oder Hämatoxylin hydrogenirt. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass im Allgemeinen bei der Fabrikation der Farbholzextracte, namentlich bei der Concentration der Farbholzauszüge die Elektrolyse, das heisst die Einwirkung des an der negativen Elektrode sich entwickelnden Wasserstoffs zur Verhütung der Oxydation der Chromogene, zum Beispiele des Hämatoxylins und möglicherweise zur Regeneration desselben aus schon gebildetem Farbstoffe, zum Beispiele aus Hämateïn, nicht aber aus weiteren braunen oder gar schwarzen Oxydationsproducten Verwendung finden könnte, wobei der Kessel, worin die Auszüge zu Extract concentrirt werden, als Hauptelektrode, das heisst also in diesem Falle als negative Elektrodenfläche zu funktioniren hätte. Bei diesem Anlasse wiederhole ich, was ich schon in früheren Publikationen ausgesprochen hatte, dass es vielleicht möglich wäre, die Oxydation gewisser Farben bei ihrem Aufdrucken mit Hilfe des elektrolytischen Wasserstoffs zu verhüten, indem man den kupfernen Trog, aus welchem die Druckwalze ihre Farbe erhält, als negative Elektrode funktioniren liesse und den Inhalt desselben in leitende Verbindung mit einem kleinen, dieselbe Farbe oder eine andere passende leitende Flüssigkeit enthaltenden Nebenbehälter brächte, in welchem die positive Elektrode eintaucht. Es gibt bekanntlich eine Reihe von Mischungen, welche erst auf dem Zeuge sich zur Farbe oxydiren und im gleichen Augenblicke fixiren sollen, welche sich aber schon vorher zu leicht oxydiren und dadurch dem Drucker Schwierigkeiten verursachen.

Bis dahin habe ich nur mit Blauholz, seinem Chromogen und seinem Farbstoff Versuche angestellt. Es gibt aber noch eine Anzahl anderer natürlicher Farbstoffe, welche zum Färben verwendet werden. Ich erinnere an den in den verschiedenen Sorten des Rothholzes enthaltenen, in bernsteingelben Nadeln crystallisirenden Farbstofferzeuger, an das Brasilin $C^{16}H^{14}O^5$, welches sich in Alkalien mit intensiv carminrother Farbe auflöst, welche Lösung durch reducirende Substanzen, wie zum Beispiele schweflige Säure oder Zinkstaub wieder entfärbt wird, um hernach an der Luft aufs neue roth zu werden. Im Holze von pterocarpus santalinus ist jener in Alkalien mit dunkelrothvioletter Farbe lösliche, zum Rothfärben von mit Thonerde- oder Zinnsalzen gebeizter Wolle und Baumwolle und zum Färben von Leder, zur Möbelpolitur u. s. w. dienende Farbstoff Santalin $C^{15}H^{14}O^5$ enthalten, welches sich als schön rothes crystallinisches Pulver erhalten lässt. Im alten stark roth gefärbten Holze sollen sich hingegen eine mehr oxydirte, zwei Atome Wasserstoff weniger enthaltende Farbsubstanz, sowie noch braune in Wasser lösliche Oxydationsproducte vorfinden. Die jungen Triebe des Baumes sind gelb im Innern und färben sich erst roth durch die Einwirkung der Luft.

Auch den übrigen Pflanzenfarbstoffen, sowie den Farbstoffen thierischen Ursprungs, wie zum Beispiele der Cochenille, werde ich meine Aufmerksamkeit schenken. Doch ist hier kein Raum dazu, um von all den Punkten zu reden, welche sich einem bei der Festsetzung eines Planes für die elektrochemischen Studien über die zahlreichen Pflanzen- und Thierfarbstoffe aufdrängen. Nie hat sich mir, trotzdem ich bis dahin noch zu keinem positiven Resultate gelangen konnte, der Gedanke entfremdet, welchen ich schon bei Beginn meiner elektrolytischen Studien, gleich nach Darstellung einiger Farbstoffe mit Hilfe der Elektrolyse, ausgesprochen und welchen ich Freunden und Collegen bei zahlreichen Anlässen und auch bei Anlass des fünfzigjährigen Jubiläums der Société Industrielle de Mulhouse in meiner Rede mitgetheilt hatte, „dass nämlich die Farbstoffe des Pflanzen- und Thierreichs ihr „Entstehen möglicherweise, ganz oder zum Theile, auch dem Vorhandensein „schwacher Ströme, also elektrolytischen Vorgängen verdanken, und dass bei „der so hochwichtigen Aufgabe, den Schleier über das grosse Geheimnis der „Bildung der natürlichen Farbsubstanzen und im Allgemeinen der organischen „Stoffe des Pflanzen- und Thierreichs zu lüften, elektrolytische Studien grosse „Dienste leisten möchten.“

In meinen Gedanken wurde ich noch mehr bestärkt, als ich von den Resultaten Kenntniss erhielt, welche Becquerel in einer Reihe von Mémoires der Académie des Sciences mitgetheilt hatte:

Mémoire sur les piles électrocapillaires à courant constant, pag. 245, et sur les piles et actions électrocapillaires, pag. 845, tome LXXVI; des actions chimiques autres que des réductions métalliques produites dans les espaces capillaires, pag. 82; mémoire sur les actions produites par le concours simultané des courants d'une pile et des courants électrocapillaires, pag. 1281; mémoire sur l'intervention des forces physicochimiques dans les phénomènes de la vie, pag. 1284, tome LXXIX; mémoire sur la mesure des affinités dans la réaction, l'une sur l'autre, de deux dissolutions en prenant pour bases les forces électromotrices, pag. 803; mémoire sur la mesure des affinités entre lesliquides des corps organisés, au moyen des forces électromotrices, pag. 849; mémoire sur les éléments organiques considérés comme des électromoteurs, pag. 1002, tome LXXX; nouvelles recherches sur les phénomènes électrocapillaires, pag. 169, tome LXXXV, etc. etc.

In erster Linie wird uns das Chlorophyll oder Blattgrün, welchem eine so hohe physiologische Bedeutung zukommt, interessiren; ferners der in den im Dunkeln aufwachsenden Pflanzen, wahrscheinlich durch Oxydation der Kohlenhydrate sich bildende gelbe Farbstoff, welcher in Grün und Blau überzugehen vermag; hernach der gelbe Farbstoff herbstlich gefärbter und der rothe herbstlich vergilbter Blätter. Wir denken auch gleich an die noch weiter gehende Zersetzung, wo wir ein Gemenge verschiedener Farbstoffe vor uns haben, welche sich je nach dem Stadium der Blätter mehr oder weniger den letzten Producten der Verwesung, d. h. den Humussubstanzen nähern. Wir werfen unseren fragenden Blick auf die gelben Farbstoffe der Blumen, der Früchte und Samen, auf die blauen, violetten und rothen Blüthenfarbstoffe, auf die Farbstoffe der Kyanophyceen und Flechten, der Florideen, Fucaceen und Diatomeen. Unsere Aufmerksamkeit wird gefesselt durch die sogenannten Rindenfarbstoffe oder Phlobaphene, welche sich als braunrothe Massen in den Rinden und Borken der Bäume und der Sträucher vorfinden und sich zunächst insofern von den anderen genannten Farbstoffen unterscheiden, als sie weder im Zellsafte gelöst, noch an eine protoplasmatische Unterlage gebunden, sondern in den Zellwandungen aufgespeichert und jedenfalls Zersetzungsproducte der Gerbsäuren sind, aus deren manchen man künstlich Producte erzeugen kann, welche in ihren Eigenschaften und Zersetzungsweisen den natürlichen Phlobaphenen gleichen; so aus Chinagerbsäure neben Zucker das Chinaroth, aus Eichengerbsäure ebenfalls neben Zucker das Eichenroth.

Jene Gerbsäure, welcher man auch die Namen Tannin, Gallusgerbsäure, Digallussäure und die Formel $C^{14}H^{10}O^{9}$ gegeben hat, welche man als einen sogenannten Anhydridester der Gallussäure betrachtet und welche in den Galläpfeln, in den Knoppern, im Sumach, in der Eichenrinde und in manchen anderen Gerbmaterialien enthalten ist, verhält sich gegenüber dem thätigen Sauerstoffe und so auch nach meinen einstweiligen Versuchen gegenüber dem elektrolytischen Sauerstoffe in der folgenden Art:

Ozonhaltige Luft bräunt dieselbe, macht sie flüssig und verwandelt sie in Kohlensäure und Wasser. Ihre wässerige Lösung absorbirt energisch Ozon und wird rothbraun; durch verlängerte Wirkung des Ozons wird ihre Farbe heller und es bleibt bald nur noch sehr wenig Substanz in Lösung, nachdem sich zuerst Oxalsäure und ein anderer Körper, welcher die Fehlingsche Lösung reducirt, gebildet hatten. Aus einer verdünnten Gerbsäurelösung entwickelt sich während der Absorption des Sauerstoffs Kohlensäure und schlägt sich Gallussäure nieder. Wird Gerbsäure abwechselnd in Gegenwart von Luft zu wiederholten Malen im Wasser gelöst und die Lösung verdampft, so verwandelt sie sich nach und nach in eine braune unlösliche Substanz.

Jodsäurelösung entwickelt selbst in der Kälte Kohlensäure und ein wenig Kohlenoxydgas. Brom gibt ein braunes Harz, Chlor färbt seine Lösungen braun. Chromsäurelösung zersetzt sie vollständig in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure; Bichromatlösung fällt die Tanninlösung gelbbraun bis schwarz. Durch Kochen einer Lösung mit Mangansuperoxyd

mit oder ohne Schwefelsäurezusatz wird eine braune Substanz unter Kohlensäureentwicklung gebildet. Ferrisalze, Cuprisalze, Mercurisalze und Silbersalze werden reducirt.

Wie alle diese aufgezählten Oxydationsmittel verhält sich nun auch der am positiven Pole entwickelte Sauerstoff, worüber ich einlässlich in einer späteren Publikation berichten werde. Es sind dabei auch die übrigen Gerbsäuren in Betracht zu ziehen.

Gern hätte ich schon in dieser Publikation meine Versuche aufgezählt, welche ich mit dem bei langsamen Oxydationen, sowie bei Einwirkung des Inductionsfunkens auf Sauerstoff erhaltenen Ozone und auch bei Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Chromogene und auf in freiem oder in auf Textilfasern fixirtem Zustande befindliche Farbstoffe angestellt habe. Ich wünsche dieselben aber erst später in vollkommenerem Zusammenhange zu publizieren. Dieselben schliessen sich auf's engste an jene elektrolytischen Reaktionen an, wo der an der positiven Elektrode entwickelte thätige Sauerstoff oder dessen Verbindungen eine Rolle spielen.

Ich will auch bei diesem Anlasse nicht von jenen Versuchen reden, welche ich statt mit dem galvanischen Strome mit Hilfe der Reibungselektricität angestellt habe. Wie bekannt ist, gleichen sich, wenn man den positiven und negativen Conductor einer Elektrisirmaschine durch einen Draht mit einander verbindet, die beiden Elektricitäten gegenseitig aus und erhält man, wenn man die Elektrisirmaschine dauernd in Thätigkeit setzt, einen elektrischen Strom, welcher, wenn man die Leitung an irgend einer Stelle unterbricht und wenn man jedes Ende derselben in eine Platinspitze enden lässt, chemische Wirkungen hervorzubringen im Stande ist. Taucht man z. B. die beiden Platinspitzen in eine Lösung von Jodkaliumkleister ein, so wird das Jodkalium so zerlegt, dass da, wo die positive Elektricität eintritt, Jod frei wird, welches den anwesenden Stärkekleister blau färbt. Man kann auch mit Hilfe dieser Reaction leicht die Richtung des Stromes erkennen. Die schon bekannt gewesenen Hervorrufungen von Färbungen, sowie namentlich auch die von mir beschriebenen Bildungen von Farbstoffen und die umgekehrten Reactionen der Zerstörung derselben kann man sehr gut zur Erkennung der Pole benützen. Im Elektrotechnischen Anzeiger von Berlin, in Nr. 3, 1886, lesen wir einen Artikel über „Polreagenspapier", in welchem der Vorschlag gemacht wurde, elektrolytische Farbenreactionen zur Erkennung der Pole zu benützen. Ich denke, dass sich mit Leichtigkeit unter all den bis jetzt schon bekannten elektrolytischen Farberzeugungen und Farbzerstörungen einige sehr schnell vor sich gehende und höchst empfindliche zu diesem Zwecke eignen werden. Ich nahm mir auf Herrn A. Wilke's Bitte vor, hierüber nächstens in jenem von ihm redigirten Blatte Mittheilungen zu machen.

Wollaston schon, 1801, hatte durch den Strom der Reibungselektricität Elektrolyten, wie Kupfervitriollösung und Sublimatlösung zersetzt; Faraday schied so an der negativen Elektrode aus Kupfervitriollösung metallisches Kupfer, aus Jodkaliumstärkekleister an der positiven Elektrode blaue Jodstärke ab, während er durch Indigschwefelsäure gefärbte Salzsäure durch das an der positiven Elektrode entweichende Chlorgas bleichte. Aus Jodkaliumpapier wurde unter der positiven Spitze Jod frei, mit Kochsalzlösung befeuchtetes Lakmuspapier wurde ebendaselbst roth, mit Glaubersalzlösung getränktes Curcumapapier aber wurde unter der negativen Spitze braun. Natürlich habe ich hier nur diejenigen Erscheinungen im Auge, welche bei innigem Contacte der Metallelektroden mit den Lösungen und mit den damit befeuchteten Papierstreifen stattfinden, und nicht jene, welche ihre Entstehung der Funkenentladung verdanken, wobei namentlich an der positiven Elektrode, an welcher im Dunkeln ein Lichtbüschel sich zeigt, eine Zersetzung der Substanzen blos durch die hohe Temperatur der Funken und eine Ozonisirung

der Luft, unabhängig von der eigentlichen polaren oder gleichzeitig neben derselben stattfinden kann. Durch das gebildete Ozon der Atmosphäre würde z. B. Jodkaliumstärkepapier ebenfalls gebläut.

Schon 1805 zersetzte Joh. Wilh. Ritter mit Hilfe des Stromes der Elektrisirmaschine das Wasser; 1808 auch Davy. Armstrong im Jahre 1843 bewirkte eine stärkere Wasserzersetzung, womit sich auch Andrews und Buff 1855 beschäftigten. Bei zu dichten Elektricitätsströmen, welche die Elektrolyten, z. B. das Wasser in einem Funken durchbrechen, wird es an allen Stellen durch die Wirkung der Hitze gleichmässig und nicht polar in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt.

In jenem berühmten Werke von Gustav Wiedemann: „Die Lehre von der Elektricität", II. Band, Seite 467, findet sich ein interessanter Versuch von Riess angegeben, um mit Hilfe des Erregens der Elektrisirmaschine und eines mit Jodkaliumlösung oder Jodkaliumstärkekleister befeuchteten schwach geleimten Kartenpapiers das Bild eines Stempels in brauner oder blauer Zeichnung zu erhalten.

Es ist wohl dem verehrten Leser begreiflich, dass ich im Verlaufe meiner Versuche über Farbstoffzerstörungen mit Hilfe der Elektrolyse gewisser Substanzen, wie zum Beispiele der Chlorverbindungen und der salpetersauren Salze, auch jene Farbstoffe zu zerstören versuchte, welche man in dem einen der Processe der sogenannten Bleicherei der vegetabilischen Fasern mit Hilfe der Rasenbleiche, also mit Hilfe des atmosphärischen Ozons und des Wasserstoffsuperoxyds oder bei der künstlichen Bleiche mit Hilfe des Chlors, resp. des Chlorkalks zu zerstören pflegt. Ich hatte schon recht befriedigende Resultate erhalten als ich Kenntniss erhielt von dem auf der internationalen elektrischen Ausstellung zu Wien 1883 durch die Herren Wassilij Alexandrowitsch Tichomiroff und Alexander Pawlowitsch Lidoff ausgestellten Album mit Baumwoll-, Hanf- und Flachsproben, welche dieselben durch Elektrolyse von Chlorüren der Alkalimetalle und des Calciums gebleicht und schon an der Industrieausstellung zu Moskau im Mai 1882 ausgestellt hatten.

Wirkt der galvanische Strom beispielsweise auf eine Lösung von Kochsalz ein, so zersetzt sich dieses in Natrium und Chlor, von welchen das erstere mit Wasser Aetznatron und Wasserstoffgas bildet, das letztere aber mit Aetznatron in Wechselwirkung tritt, wobei Natriumhypochlorit, Chlornatrium und Wasser gebildet werden, nach der Gleichung:

$$2\ HNaO + 2Cl = NaClO + NaCl + H^2O.$$

Die besten Resultate wurden mit Chlorkalium erzielt. Nach Bereitung der Bleichflüssigkeit, zum Beispiele in cylindrischen emaillirten Gefässen mit doppelten Wänden, zwischen welchen kaltes Wasser circulirt, so dass die Temperatur nicht über 40° Celsius geht, und unter Anwendung von Kohlenelektroden, welche zugleich eine in beständiger Bewegung befindliche Rührvorrichtung bilden, braucht man das durch Laugen vom Fette, Harze u. s w. befreite Gewebe nur einzutauchen, einige Zeit der Luft auszusetzen, schliesslich noch durch sehr verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu ziehen und zu waschen, um das möglichst vollkommene Weiss zu besitzen.

Nun aber wende ich mich schliesslich einem Capitel zu, an welches gewiss mancher aufmerksame Leser meiner Mittheilungen gedacht hat, nämlich der chemischen Telegraphie, für welche ja wohl verschiedene der geschilderten elektrolytischen Reactionen eine Anwendung finden möchten, da dieselben im Gegensatze zu den früher schon auf elektrochemischem Wege erzeugten Telegrammen eine grössere Haltbarkeit der Schriftzüge darbieten. Gleich bei Beginn meiner elektrochemischen Publikationen hatte ich auf die

Möglichkeit der Anwendbarkeit solcher elektrochemischen Reactionen in der chemischen Telegraphie hingewiesen und erinnere ich bei diesem Anlasse zum Beispiele an das, was ich in der Sitzung des Comité de Chimie vom 12. März und 19. April 1884 wiederholt hatte.

Bekanntlich reichen die ersten Vorschläge für Telegraphie oder Fernschreibung, und zwar für die elektrische Telegraphie, bis in's Jahr 1753 zurück, von wo an man sich bis gegen Ende des letzten Jahrhunderts bemüht hatte, die Reibungselektricität zum Telegraphiren zu verwerthen, ohne indessen mit Hilfe derselben zu einer lebensfähigen Telegraphie zu gelangen. Da, als der galvanische Strom, die galvanische Elektricität durch Volta und Galvani entdeckt war, als nachher Carlisle das Wasser durch den galvanischen Strom in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt hatte, construirte Samuel Thomas von Sömmerring in München einen galvanischen Telegraphen, indem er 27 Messingdrähte zur Isolirung mit Seide überspann, sie zu einem einzigen Drahtseil vereinigte, das eine Seilende der in Goldspitzen endenden und 25 Buchstaben, Punkt und Wiederholungszeichen entsprechenden Drähte in einen mit Wasser gefüllten Glastrog leitete, während er am andern Seilende je zwei Drähte mit den Polen der Volta'schen Säule verband. Im Glastroge entwickelten sich an den beiden zugehörigen durch Buchstaben bezeichneten Drahtenden Gasblasen, am einen Ende der Sauerstoff, am anderen etwa die doppelte Menge Wasserstoff. Erschien zum Beispiele der Wasserstoff beim Buchstaben C und der Sauerstoff bei H, dann nach Oeffnen des Stromes, bei Benützung zweier neuen Drähte, der Wasserstoff bei E und der Sauerstoff bei M, nach Wiederöffnen und bei Benützung der Drähte für J und E, wobei immer der Buchstabe als der zuerst kommende galt, wo sich der Wasserstoff entwickelte, so war das Wort Chemie telegraphirt und dem Auge des Empfängers sonach durch bei den betreffenden Stellen des Alphabets entwickelte Wasserstoff- und Sauerstoffgasblasen sichtbar gemacht worden. Später freilich wurde nur derjenige Buchstabe abgelesen, wo sich der Wasserstoff entwickelte, während der Sauerstoffpol seinen fixen Platz erhielt.

Nachdem alsdann Davy die Zerlegbarkeit der Salze durch den elektrischen Strom gezeigt hatte, schlug John Redman Coxe 1810 die zersetzende Wirkung des galvanischen Stromes auf Metallsalze zur Telegraphie vor.

Die Telegraphie nahm aber von 1819 an, in Folge Oersted's Entdeckung der Ablenkung der Magnetnadel aus ihrer Richtung von Nord nach Süd durch einen neben ihr hingeführten elektrischen Strom, eine neue Richtung an. Ampère schlug 1820 vor, ähnlich wie an jener besprochenen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, an 30 an der Empfangsstation aufgestellten, je einem Buchstaben, einem Punkte u. s. w. entsprechenden Magnetnadeln, um welche mit Hilfe von je 2, also im Ganzen von 60 Leitungsdrähten der von der Aufgabestation herkommende Strom hingeführt werden sollte, das heisst an deren Ablenkungen die beabsichtigte Schrift zu deuten. Nachdem Schilling von Canstadt 1832 die Zahl der Nadeln auf eine einzige reducirt hatte, 1833 von Gauss und Weber in Göttingen der erste Magnetnadel-Telegraph in grösserem Massstabe ausgeführt worden war, wandelte Steinheil in München 1836 den Nadeltelegraphen in einen Schreib- oder Drucktelegraphen um, indem er als Zeichengeber einen um eine verticale Axe drehbaren Magnet-Inductor mit Quecksilber-Comutator, als Zeichenempfänger zwei kleine, in der vom Inductionsstrome durchlaufenen Multiplicatorspule enthaltenen Stahlmagnete verwendete, deren jeder um eine verticale Axe drehbar, am einen Ende mit einem kleinen Farbgefässe, am anderen mit einem Messingansatze versehen und durch einen davorgestellten Richtmagneten so gestellt war, dass ein Strom von der einen Richtung den ersten, ein Strom von der entgegengesetzten Richtung den zweiten mit dem Farbgefässe gegen einen an den Magneten vorübergeführten Papierstreifen oder mit dem Messingansatze an die erste oder zweite von 2 verschieden gestimmten Glocken anschlagen liess. Die Steinheil'sche telegraphische Schrift bestand aus Punkten in zwei verschiedenen Zeilen, welche zur Bezeichnung der Buchstaben und Ziffern in entsprechender Weise gruppirt waren. [Siehe

Abhandlung von Prof. Dr. Zetzsche über die historische Abtheilung der deutschen Telegraphen-Ausstellung zu Wien 1873, siehe internationale Ausstellungs-Zeitung.]

Es folgte der 1836 zuerst von Cooke gebaute Zeiger-Telegraph, bei welchem der zu telegraphirende Buchstabe dadurch bezeichnet wurde, dass ein vor einer Buchstabenscheibe umlaufender Zeiger vor ihm festgehalten wurde. Aus dem 1846 von Siemens in Berlin patentirten Zeiger-Telegraphen aber entwickelte sich 1850 der erste Typendruck-Telegraph, an dem noch eine Vorrichtung zum Abdrucken der telegraphirten Buchstaben auf einen Papierstreif angebracht war.

Schon 1832 ersann Morse in New-York ein Telegraphenmodell, mittelst dessen er zickzackförmige Züge auf den an einem hin- und hergehenden Schreibstifte vorübergeführten Papierstreifen zu schreiben vermochte, während die jetzige mit dem späteren Morse'schen Telegraphen erhaltene Schrift aus Gruppen von Strichen und Punkten in einer einzigen Zeile besteht und von dem aus Elektromagnet, Schreibvorrichtung und Räderwerk mit Papierführung bestehenden Schreibapparate entweder mittelst einer Stahlspitze in den Papierstreifen eingedrückt oder farbig auf denselben geschrieben wird, so dass reliefartige oder farbige Zeichen hervorgebracht werden. Die farbige Schrift aber kann auf mechanischem oder elektrochemischem Wege bewirkt werden. Die elektrochemische Schrift, welche durch Elektrolyse von Metallsalzen auf einem damit getränkten Papierstreifen hervorgerufen wird, wurde von Morse, Davy, Bain u. s. w. versucht. Mit Jodkaliumkleister angestrichenes Papier nimmt eine violette Färbung an; Gintl wandte seit 1853 eine Cyankaliumlösung an, welche mit dem Eisenstifte blau erzeugte; Pouget—Masonneuve verwendete eine Mischung von Ammoniaknitratlösung und gelbem Blutlaugensalze.

Bei dem 1842 von Bain construirten, in den fünfziger Jahren von Bonelli vervollkommneten Copirtelegraphen setzt man im Apparate der Aufgabestation metallische Lettern grosser lateinischer Buchstaben zu dem zu telegraphirenden Worte zusammen, und verbindet die Lettern mit dem positiven Pole einer Batterie, deren negativen Pol man zur Erde ableitet. Ueber die Lettern streicht man mit einer aus fünf Metallfedern bestehenden Bürste hinweg, welche durch ein aus fünf Drähten bestehendes Kabel mit einer ebensolchen Bürste auf der Empfangsstation verbunden ist, welche über eine auf einer mit der Erde in leitende Verbindung gesetzte Metallplatte hinweggezogen wird, auf der ein mit Salzlösung getränktes Papier ruht. Wenn die Bürste des Aufgabeapparates über den erhabenen Theil einer Letter fortschleift, so wird der Strom geschlossen und es entstehen auf dem Papiere der Empfangsstation die gefärbten Buchstaben. Nachdem der Anrufapparat das Zeichen gegeben hat, setzt der Empfänger ein Uhrwerk in Thätigkeit, welches gleich schnell wie das auf der Abgabestation läuft, worauf das Vorbeiziehen der Bürsten bewirkt wird.

Bei dem 1856 von Caselli erdachten Pantelegraph haben die Platten des Aufgabe- und Empfangsapparates die Gestalt cylindrischer Bleche, über welche die Contactstifte durch Uhrwerke in gleichem Takte hin- und hergezogen werden. Im Aufgabeapparate ist zum Beispiele eine leitende Platte, auf welche mit einer nicht leitenden isolirenden Flüssigkeit oder Tinte geschrieben wird. Auf der Empfangsstation aber ist ein auf dem cylindrischen Zinnbleche liegendes mit Ferrocyankalium getränktes Papier. Sobald in der Aufgabestation die Nadel das Metallblatt berührt, geht der Strom in der Telegraphenlinie und sobald die Nadel die Tinte antrifft, wird der Strom geöffnet. Beim Schliessen des Stromes aber geht eine chemische Reaction vor sich, tritt dadurch eine dunkelblaue Färbung ein, welche nach Tränken in einem Gemische der wässerigen Lösungen von Salpetersäure und Pyrogallussäure intensiv schwarz wird. Es tritt also eine helle Schrift auf blauem und dann schwarzem Grunde auf. Der Ferrocyankaliumlösung setzt man Ammoniaknitrat zu, damit die Papierbänder feucht bleiben.

Ohne mich in die mechanischen Fragen der verschiedenen chemischen Telegraphenapparate einzulassen, glaube ich auf die Anwendbarkeit der von mir gefundenen Farbbildungs- und Farbzerstörungsreactionen in der chemischen Telegraphie aufmerksam machen zu dürfen. Ja, ich halte sogar dafür, dass es vielleicht möglich werden könnte von einer chemischen Telephonie zu reden.

Möglicherweise, dass die Hervorrufung von Färbungen auf elektrochemischem Wege noch auf ganz anderen Gebieten mit den Jahren wird Anwendung finden können, wie zum Beispiele im Farbendrucke und in der Photographie. — Doch lasse ich meine Muthmaassung einstweilen auf dieser schon bei früheren Anlässen gemachten Andeutung beruhen. Meine Versuche werde ich emsig fortsetzen.

Ich schliesse hiemit meine Mittheilungen, welche dem Leser den Anfang des Anfangs eines neuen Arbeitsfeldes vor Augen führten. Möge derselbe mit Nachsicht diese Arbeit beurtheilen. Meinen verehrten Collegen, Gelehrten und Industriellen, welche mir mündlich und schriftlich seit Beginn meiner elektrochemischen Studien ihr wohlwollendes und so sehr ermuthigendes Interesse haben zu Theil werden lassen, sage ich bei diesem Anlasse wiederholt meinen wärmsten Dank. Wahrlich, wenn man ein Feld betritt, welches bis dahin noch nicht cultivirt worden war, so hat man auch mit mancher Kritik zu kämpfen; doch legt diese dem Eifer keine Fesseln an; im Gegentheile; und je mehr man in das bis dahin unbekannte, nur geahnte Land eindringt, um so mehr erweitert sich der Blick und vergrössert sich die frohe Hoffnung, dass redliches wissenschaftliches Streben stets seine Früchte, und wären es auch noch so bescheidene für die Wissenschaft trägt. Der Horizont erweitert sich allmälig, ungeschmälert dem Urtheile solcher, welche gleichsam nur aus der Vogelperspective dem unermüdeten Forscher bei seiner Arbeit zusehen.*)

Sichtbare Zeichen meiner Resultate bildeten wohl schon meine an der Ausstellung für Elektricität in Paris im Jahre 1881 ausgestellt gewesenen elektrolytischen Farbproducte, sowie die damit gefärbt gewesenen Zeug- und Seidenmuster**); ferners jenes auf Einladung des Franklininstitutes zu Philadelphia U. S. A. zur dortigen internationalen Elektricitätsausstellung***) im Jahre 1884 gesandte Album, welches seither in der Bibliothek des Franklin-Institutes aufbewahrt wird; alsdann das Herrn Prof. J. J. Hummel in Leeds zur Benützung für zwei vor dem Priestleyclub in Leeds und vor der Society of Chemical Industry in Manchester gehaltene Vorträge****) über: „The Production and fixing of Colouring matters by means of Elektricity", übersandte Album.

Seither habe ich dem letzteren Album einige ergänzende Tafeln beigefügt, in welcher Form es nun von Herrn k. k. Oberingenieur Josef Kareis dem Elektrotechnischen Vereine in Wien, dessen Mitglied zu sein ich die Ehre habe, vorgelegt wird, um von da aus in erster Linie der verehrten Redaction dieser Zeitschrift zugesandt zu werden. Sein Inhalt besteht aus den folgenden Abschnitten:

1. Seidensträhnen, Seidenzeug, Wollzeug, Baumwoll- und Leinenzeug und Baumwollsträhnen, welche mit auf elektrolytischem Wege erhaltenen Farbstoffen gefärbt worden sind.
2. Capillarversuche mit schwedischen Filtrirpapierstreifen zur Erkennung der Farbstoffe in ihren Gemischen, hier speciell zum Nachweise der auf elektrochemischem Wege erhaltenen.

---

*) Moniteur scientifique 1884, Decemberheft.
**) Siehe das Verzeichniss in meiner damaligen Specialbrochüre.
***) Siehe Ausstellungsberichte.
****) Siehe Journal of the Society of Chemical Industry, May 29, 1885, Nr. 5, Vol. IV.

3. Baumwollzeug mit auf elektrochemischem Wege bereiteter Indigküpe gefärbt und solches, auf welchem die Indigküpe erst entwickelt wurde.
4. Mit Anilinschwarzküpe gefärbtes Baumwollzeug.
5. Muster von Baumwoll-, Leinen-, Woll- und Seidenzeug, Papier- und Pergamentpapier, auf welchen Anilinschwarz, vom grünen Emeraldin bis zum eigentlichen dunkelsten Schwarz, sowie Naphtylaminviolett als Beispiel aus der Reihe der aromatischen Farbstoffe gleichzeitig gebildet und fixirt wurden.
6. Baumwoll-, Leinen-, Woll- und Seidenmuster, auf welchen Canarin oder Persulfocyan als Beispiel aus der Reihe der nicht aromatischen Farbstoffe gleichzeitig gebildet und fixirt wurde.
7. Auf elektrochemischem Wege weiss geätztes Küpenblau und Türkischroth.
8. Auf Küpenblau und Türkischroth gebildetes und gleichzeitig fixirtes Anilinschwarz, Naphtylaminviolett und Canarin, mit und ohne Wegätzung der alten Farbe.
9. In Nitroalizarin oder Alizarinorange umgewandeltes Alizarin- oder Türkischroth.
10. Fixation von Metalloxydbeizen auf weissem Zeuge mit Hilfe der Elektrolyse, erkenntlich durch das nachfolgende Ausfärben in Alizarin.
11. Bildung und gleichzeitige Fixatiou der Farbstofflacke auf Zeug durch Elektrolyse der Gemische von Metallsalzlösungen und Farbstoffen.
12. Dito, aber bei gleichzeitiger elektrolytischer Aetzung auf Küpenblau und Türkischroth.
13. Umwandlung der Cellulose der Baumwoll- und Leinenfaser in Oxycellulose.
14. Beweise für die Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose während des Weissätzens des Küpenblaus und Türkischroths.
15. Umänderungen alter Färbungen in neue durch verschiedenerlei elektrolytische Reactionen.
16. Bildung und Fixation von Metallen auf weissem und auf gefärbtem Zeuge mit Hilfe der Elektrolyse.
17. Diverse Skizzen der Apparate und Vorrichtungen, welche ich zur Darstellung der Farbstoffe und zur gleichzeitigen Bildung und Fixation derselben auf den Textilfasern angewandt hatte.

Fig. 1

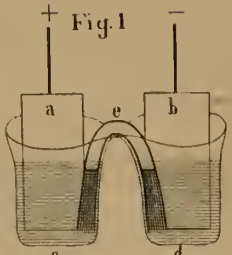


Fig. 2

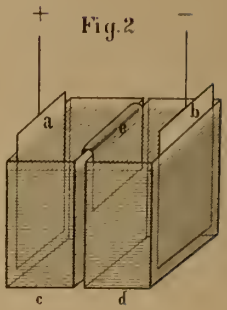


Fig. 3

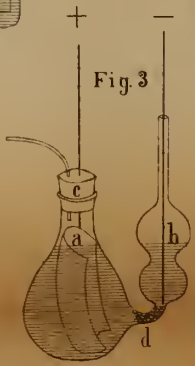


Fig. 4

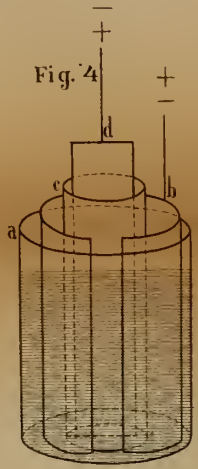


Fig. 5

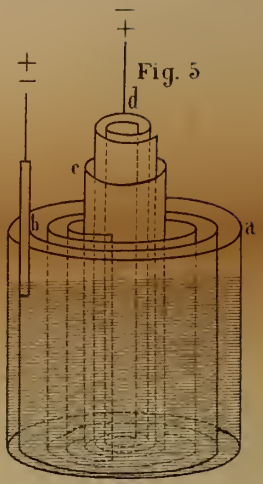


Fig. 6

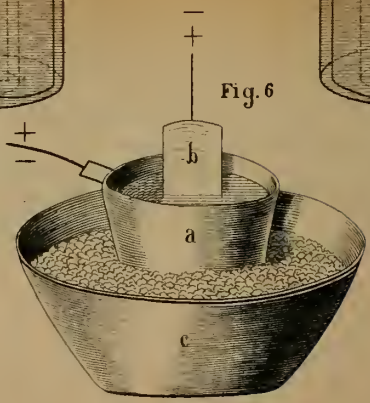
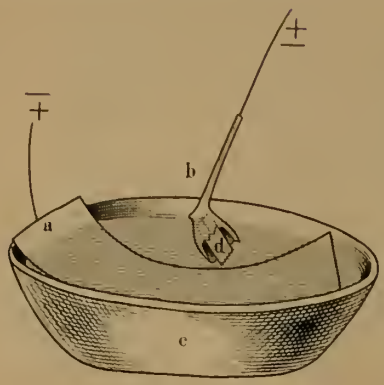


Fig. 7.



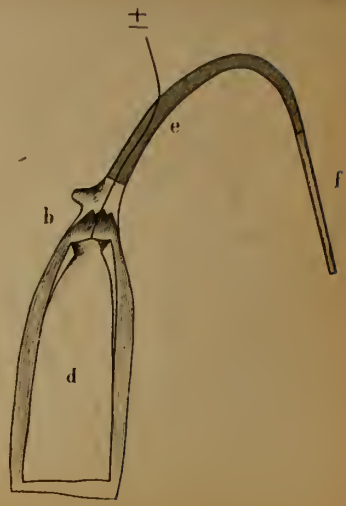


Fig. 8.

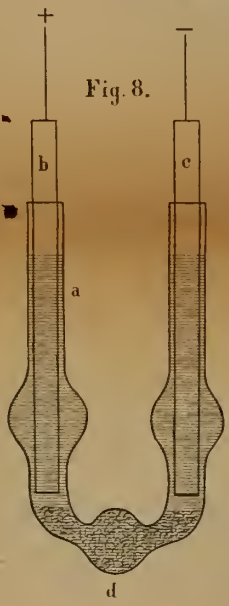


Fig. 9a.

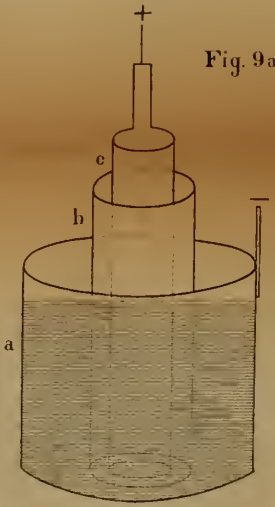


Fig. 9b.

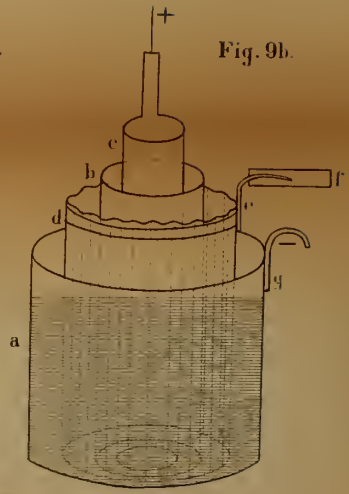
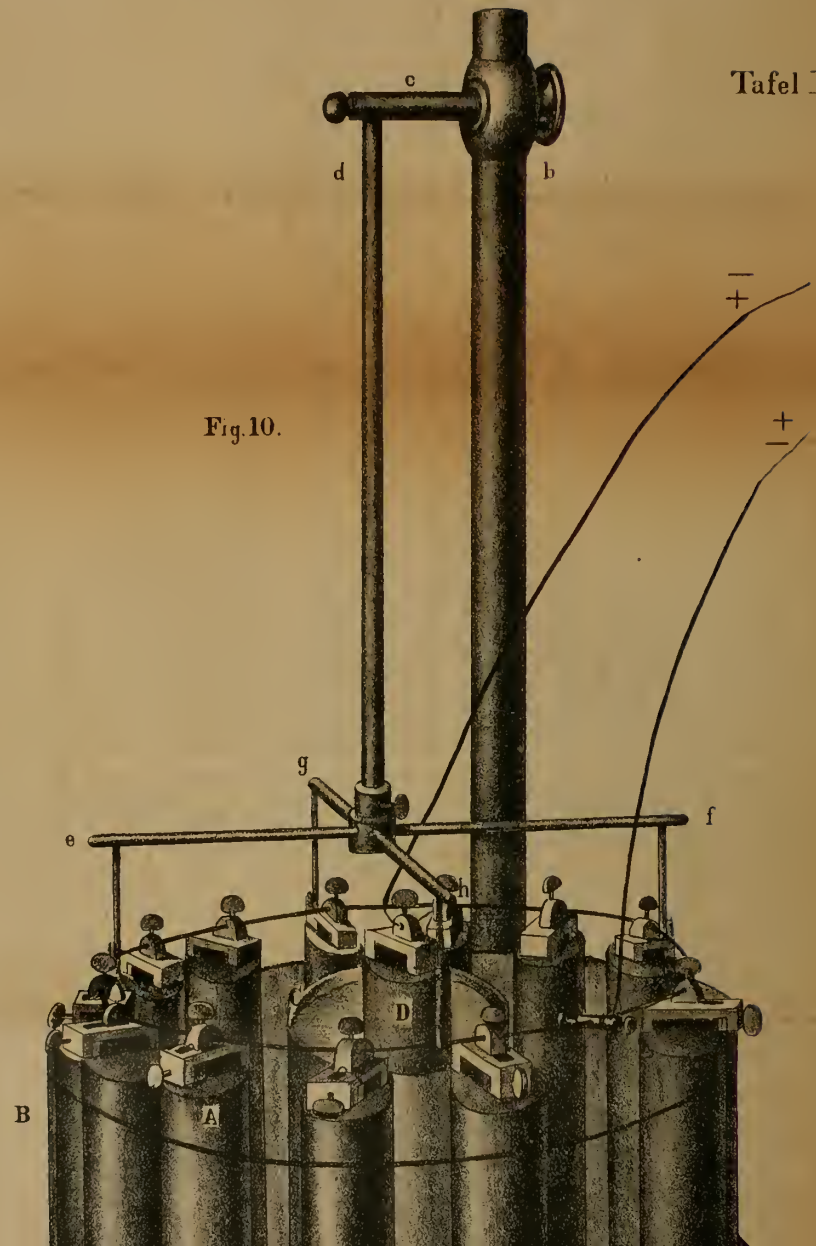


Fig. 10.



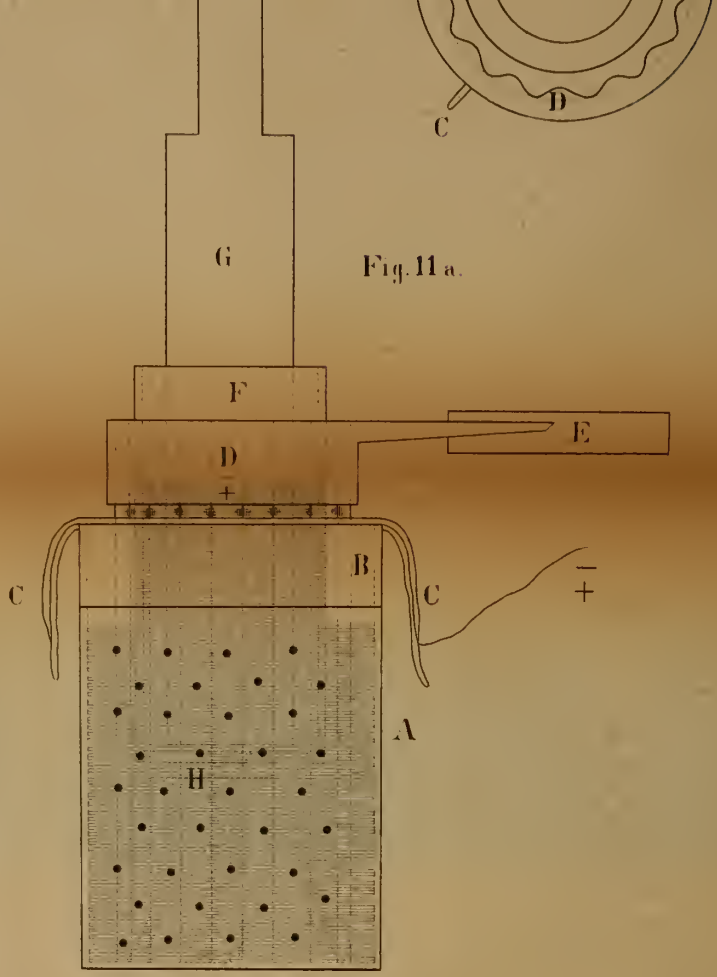
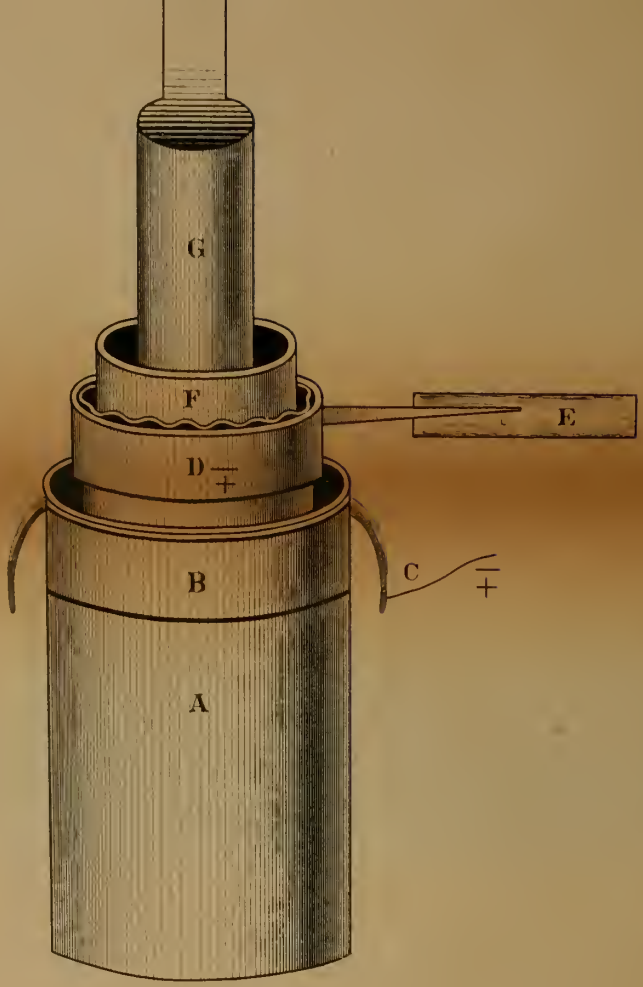
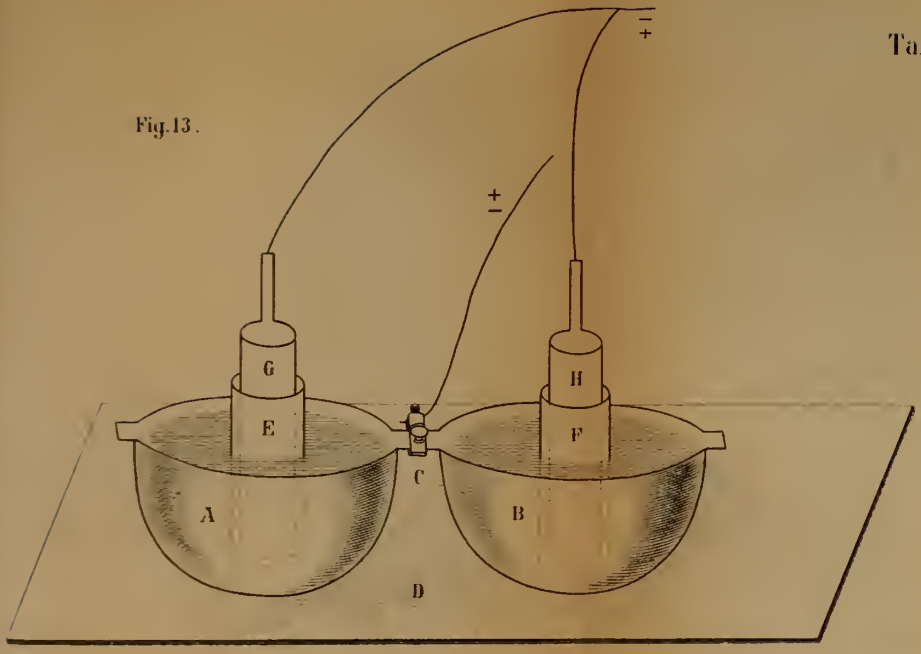


Fig. 11 a.


G
F
E
D
B
C
A

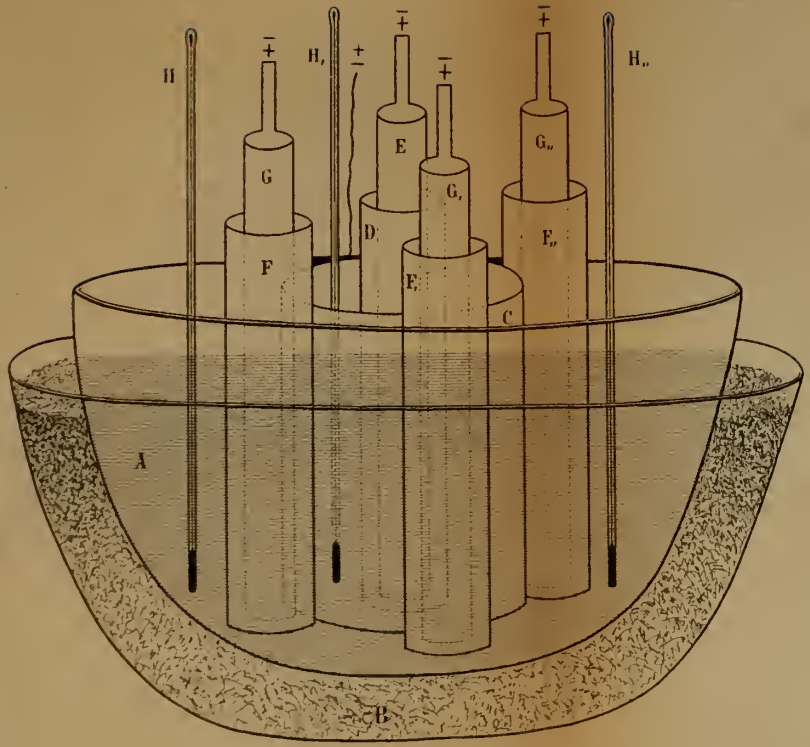
Tafel VI.

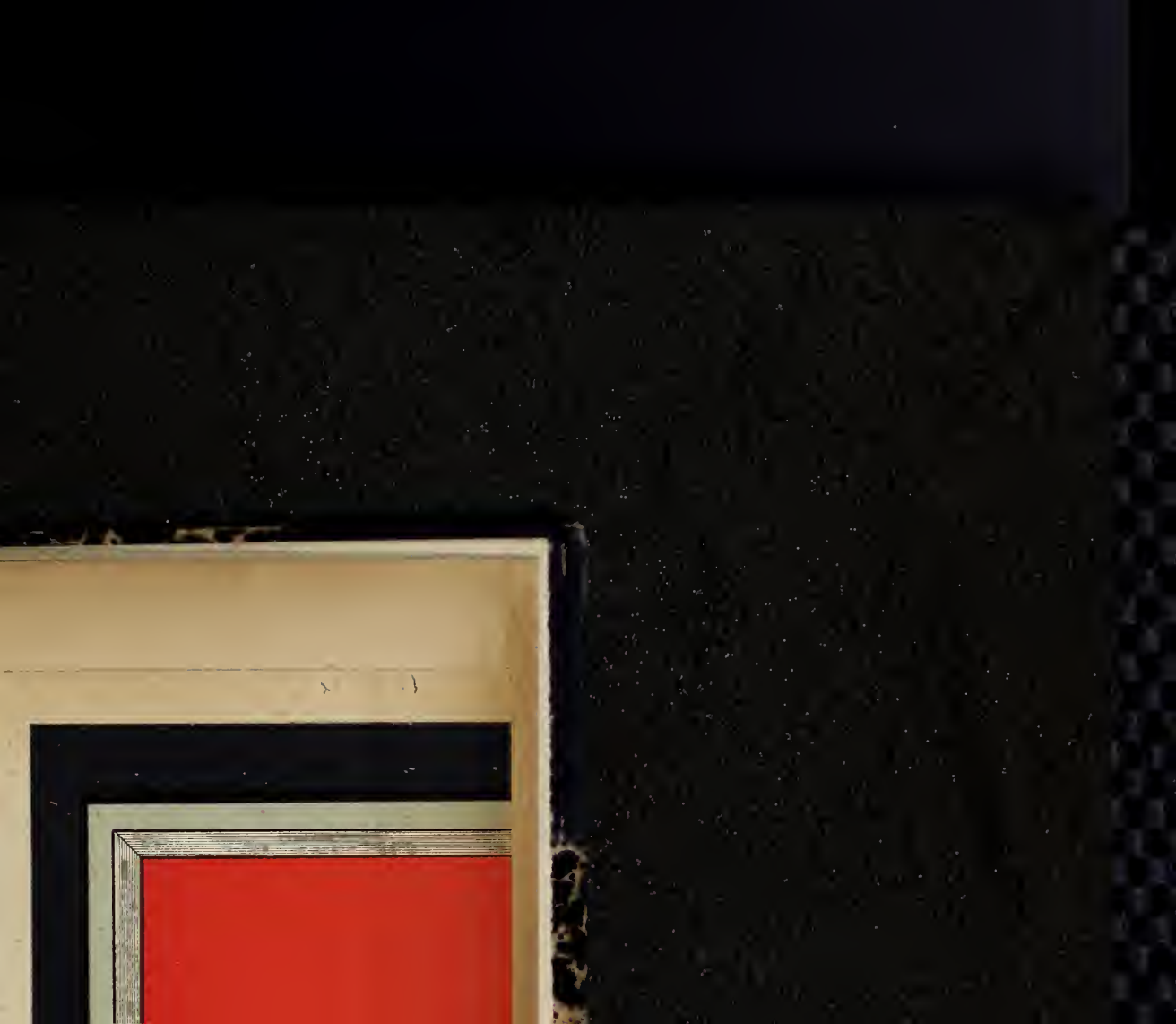
Fig. 13.



Tafel VII.

Fig. 14.





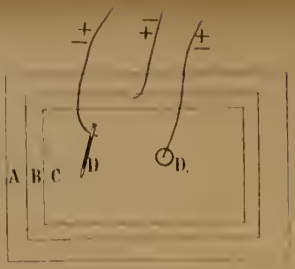


Fig. 16.

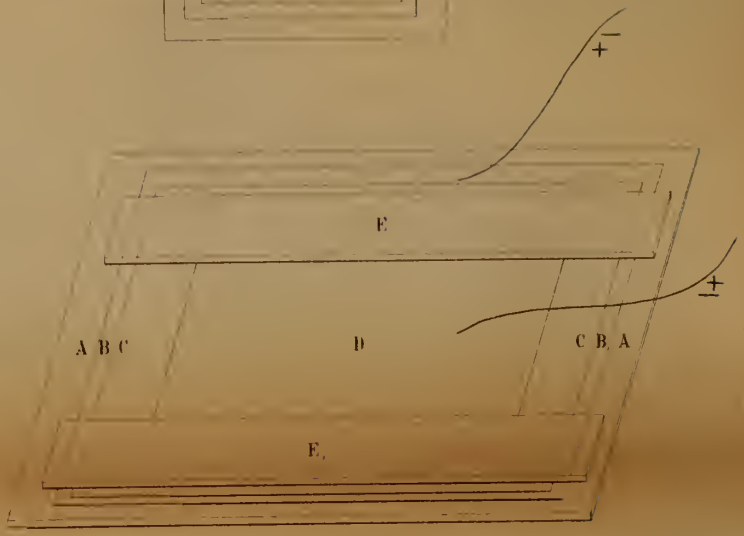


Fig. 15.

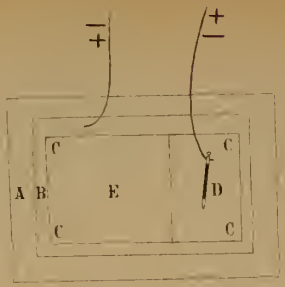


Fig. 17.

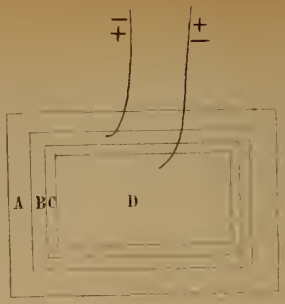


Fig. 18.

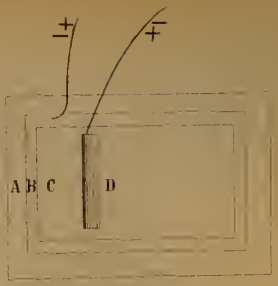


Fig. 19.

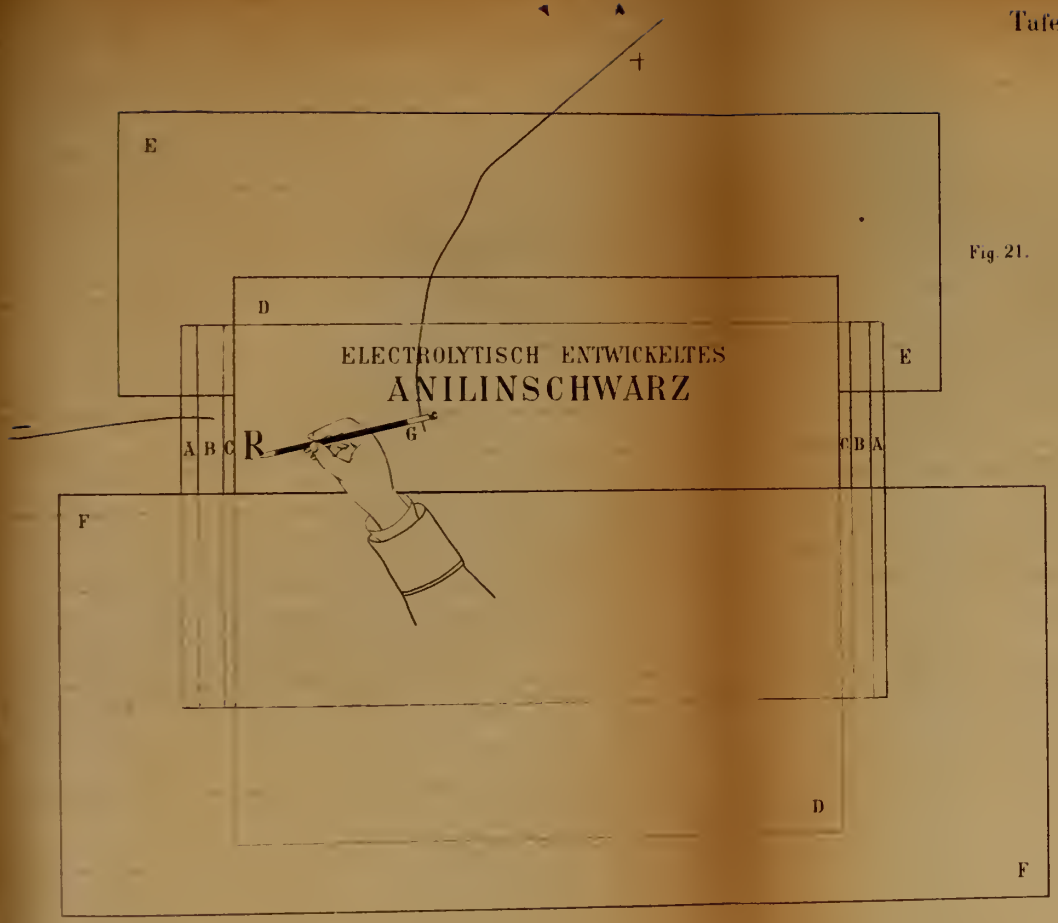

+
E
D
ELECTROLYTISCH ENTWICKELTES
ANILINSCHWARZ
E
A B C
R
G
C B A
F
D
F

Fig. 21.

-Verzeichnis.

Seiten

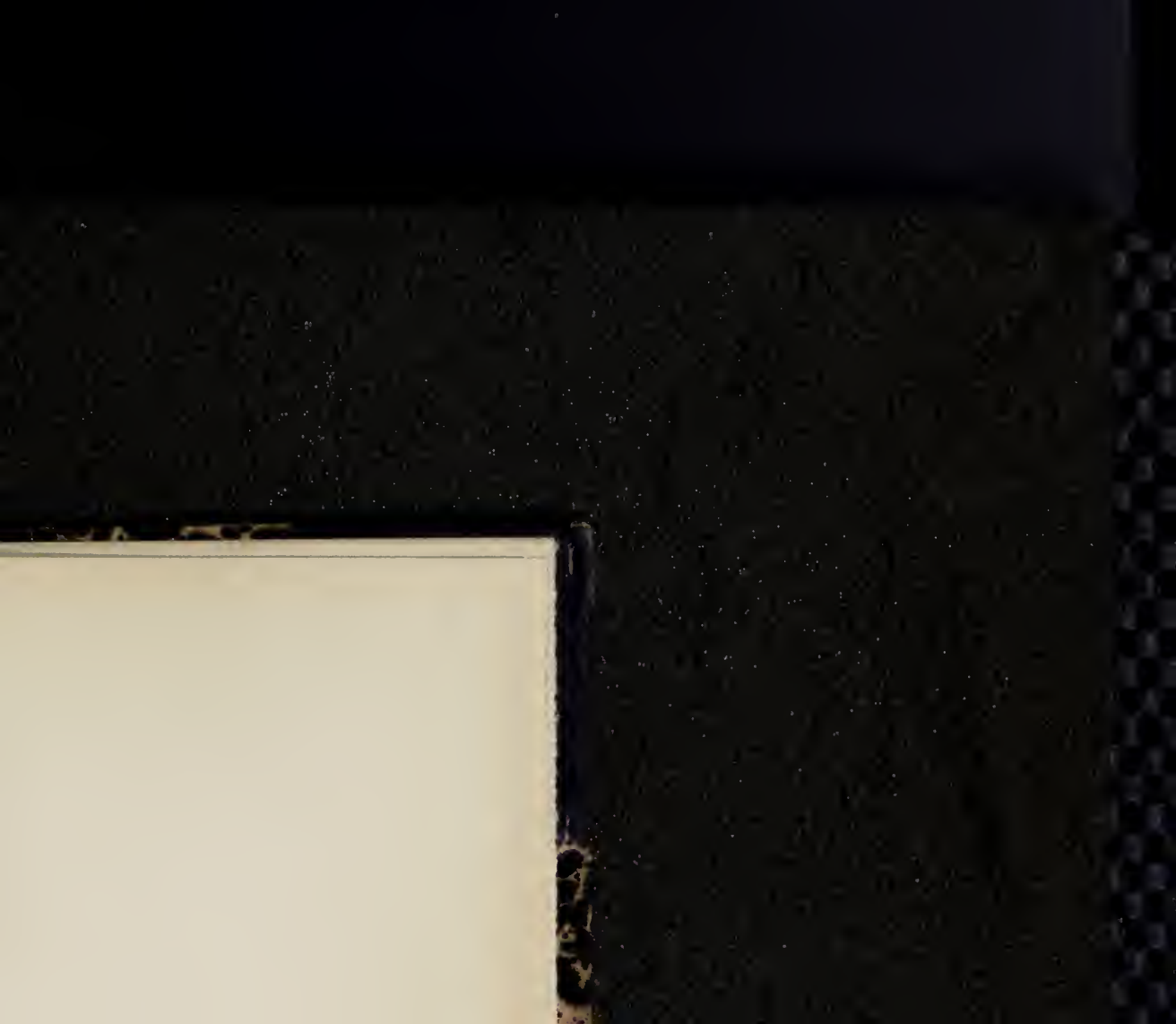
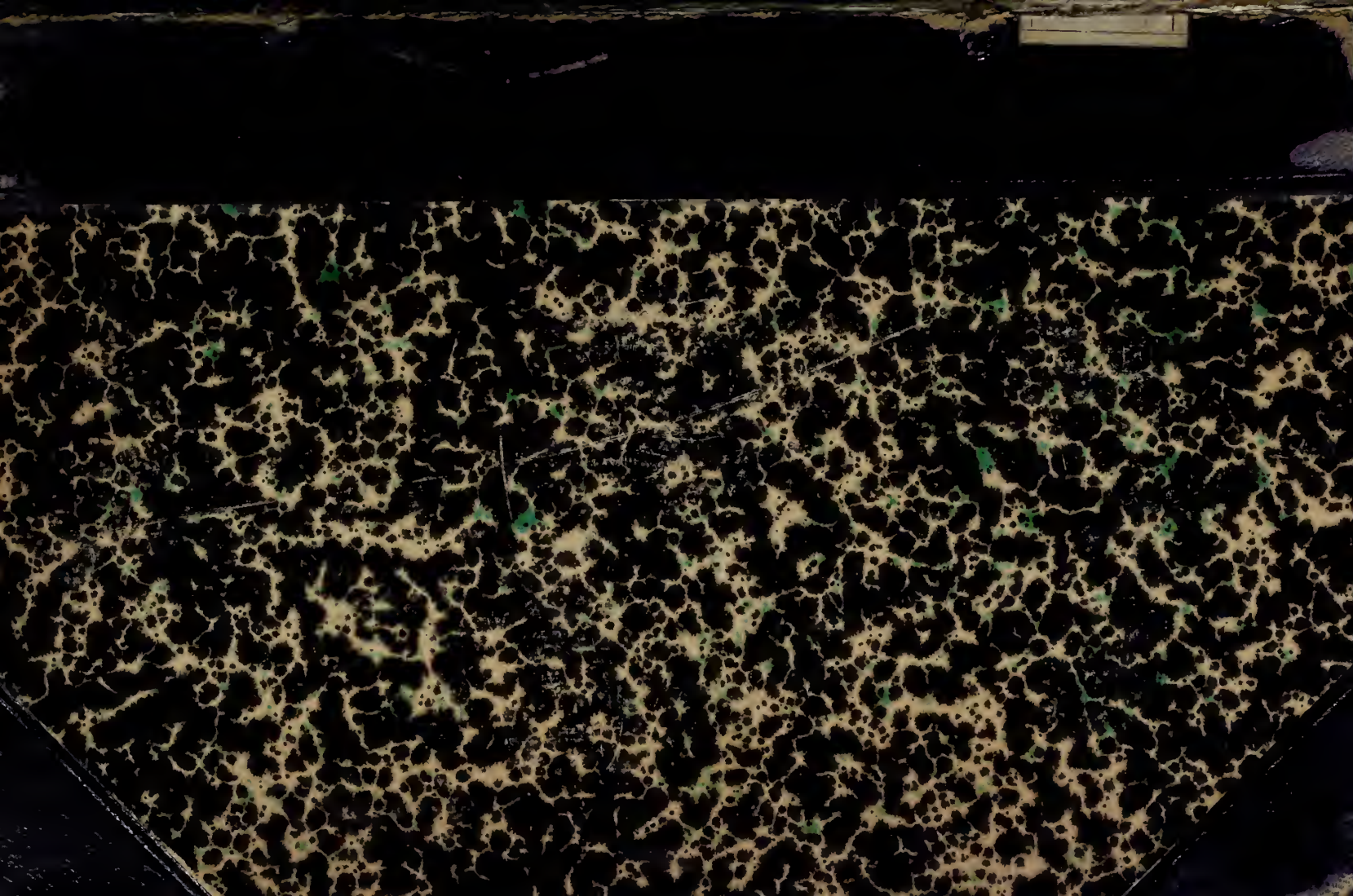
D. Ueber das Weissätzen der auf Zeug fixirten Farben, und besonders des Küpenblaus und Türkischroths, auf elektrochemischem Wege . . . . . 98—107

E. Ueber Bildung von Oxycellulose auf elektrochemischem Wege 108—111

F. Ueber die Herstellung neuer Farbentöne auf gefärbtem Zeuge mit Hilfe der Elektrolyse . . . . . 112—119

X. Fixation der Metalloxydbeizen und der Farbstofflacke auf den Zeugen mit Hilfe der Elektrolyse . . . . . 120—122

XI. Versuche, um Metalle mit Hilfe der Elektrolyse ihrer Salzlösungen auf den Fasern zu fixiren . . . . . 123—126

XII. Leukobasen. Natürliche Farbstoffe. Anwendung der Reibungselektricität. Bleicherei. Chemische Telegraphie. Schlusswort 127—138

Nebst den Tafeln I bis XI mit zusammen 22 Figuren.